THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY

Presented by
Charles Brockway Gibson
Class of 1877
1927

543
B62 c
v.1
1893

1/2 CL

C. B. Gibson

Chemisch-technische

Untersuchungsmethoden

der

Gross-Industrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien.

Unter Mitwirkung

von

C. Balling, M. Barth, Th. Beckert, R. Benedikt, C. Bischof, E. Büchner, C. Councler, C. v. Eckenbrecher, A. Ehrenberg, A. Frank, O. Guttmann, W. Herzberg, P. Jeserich, C. Kretzschmar, O. Mertens, A. Morgen, R. Nietzki, A. Pfeiffer, B. Philips, E. Ritsert, E. Scheele, H. Seger, F. Simand, K. Stammer, A. Stutzer, R. Weber, A. Ziegler

herausgegeben

von

Dr. Friedrich Böckmann,
Chemiker der Deutschen Solvay-Werke in Saaralben.

Erster Band.

Mit 122 in den Text gedruckten Abbildungen.

Dritte vermehrte und umgearbeitete Auflage.

Berlin.
Verlag von Julius Springer.
1893.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.

543
B62c
1893
v.1

Vorwort zur dritten Auflage.

Da die „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ in den Laboratorien der Hochschulen nicht weniger beliebt geworden sind als in den analytischen Arbeitsstätten der Fabriken, Handelslaboratorien und Versuchs-Stationen, so lag dem Herausgeber die erhöhte Verpflichtung ob, diesem doppelten Gebrauchszwecke des Werkes thunlichst gerecht zu werden. Ohne seine praktische Brauchbarkeit irgendwie einzubüssen, musste das Buch noch mehr als in den früheren Auflagen auch auf die Bedürfnisse des Unterrichtes Rücksicht nehmen.

Das Princip, welches den Herausgeber hierbei geleitet hat, lässt sich in den Worten zusammenfassen: „Die einseitige Beschreibung der analytischen Methoden ohne gleichzeitige erläuternde technische und theoretische Bemerkungen gleicht einem todten Körper, der eben erst durch solche orientirende Hinweise Leben und Sprache erhält“. Und zwar gilt dies in gleicher Weise für den pädagogischen wie für den praktisch-technischen Gebrauchszweck eines derartigen Werkes.

Solche zur Orientirung über Fabrikation und Eigenschaften des betreffenden Productes dienenden allgemeinen Bemerkungen findet der Leser hauptsächlich in den der anorganischen chemischen Grossindustrie gewidmeten Abschnitten, aus denen wir hier als Beispiele anführen: Lunge's neue Theorie des Bleikammerprocesses (I, 245), die Constitution des Chlorkalkes (I, 464), Guttmann's neue Condensations-Batterie für Salpetersäure-Fabrikation (I, 331), der Chance-Claus-Process (I, 368), der Weldon-Process (I, 449), Deacon-Hurter's Verfahren (I, 453), das Verfahren von de Wilde-Reychler (I, 434), die Eigenschaften des Cementes (I, 689), die Grundzüge der Paraffinfabrikation aus Braunkohle (I, 1011), die Definition von Generatorgas, Gichtgas, Wassergas, Mischgas (I, 797) etc.

„Zeit ist Geld!“ zumal auch für den praktisch thätigen Analytiker. Es bedeutet aber für letzteren einen beträchtlichen Zeitgewinn, wenn

653396

er nicht bei jeder neuen Untersuchung eines seiner täglichen Berufsthätigkeit vielleicht etwas ferner liegenden Productes lange theoretische und technische Quellenstudien über dasselbe zu machen hat. Die erwähnten orientirenden Ueberblicke, die sorgfältig das Wesentliche vom Unwesentlichen sondern, ersparen ihm diese zeitraubenden Vorstudien.

Auch in anderer Hinsicht waren wir des Mottos „Zeit ist Geld!“ eingedenk. Zunächst bei Auswahl der analytischen Methoden, die stets auf ihre Zuverlässigkeit, Einfachheit und rasche Ausführung zugleich vor ihrer Aufnahme in das Werk geprüft wurden; sodann bei Eintheilung des ganzen Stoffes, die namentlich auf ein rasches Orientiren des Lesers bedacht war. Der erste Band enthält nunmehr im Wesentlichen ausser der allgemeinen Einleitung die anorganischen Producte mit den Hauptabtheilungen Säure- und Alkaliindustrie, Dünger, Keramik, Mörtelindustrie, chemische Technologie der Brennstoffe, Metallurgie, Beleuchtungsindustrie, Schmier- und Dichtungsmittel, sowie die hygienischen Untersuchungen. Im zweiten Bande finden sich im Wesentlichen die organischen Producte, und zwar: Farbenchemie, Kohlenhydrate und Gährungschemie, Fettindustrie, Cellulose- und Gerbstoffverwerthung, Nahrungsstoffe, medicinische und gerichtliche Chemie.

Endlich wurde jeder Zeitverlust beim Nachschlagen der zu analysirenden Producte in dem Werke durch ein möglichst zuverlässiges und rationelles Sachregister zu vermeiden gesucht. Dasselbe giebt beispielsweise für „Steinkohlengas“ (auf welches Wort übrigens auch entsprechende Citate unter „Leuchtgas“ und „Gas“ verweisen) die ihrerseits wieder alphabetisch geordneten Haupttheile seiner Fabrikation (Destillation, Gaswasser, Reinigungsmasse, Rohgas, Strassengas) an. Diese fünf Unterabtheilungen finden sich aber wieder ihrerseits unter den jeweiligen Buchstaben angegeben, und zwar ebenfalls mit alphabetisch geordneten Unterabtheilungs-Citaten.

Die Zahl der Mitarbeiter hat sich von 19 auf 27 erhöht. Eine grössere Zahl neuer Abschnitte wurde aufgenommen: Arzneimittel (einschliesslich Rohdroguen, Verbandstoffe, medicinischer Seifen und Desinfectionsmittel), Cellulose, diätetische Präparate, Eisenlegirungen, Harze und Lacke, Leder, Porzellan (Thonwaaren), Rohmaterialien des Bieres, Thonerdeverbindungen, Tinte, Türkischrothöl, Wasserglas, Weinstein und Weinhefe.

Eine ganze Reihe analytischer Methoden erscheinen hier wiederum zum ersten Male als Originalartikel. Verschiedene neu aufgenommene Abschnitte dürften den betr. Industrien directen technischen Nutzen gewähren. Wir erinnern beispielsweise den Fachmann nur an die Capitel „Gerbstoff-Extracte“ und „Dégras“ im Abschnitte „Leder“.

Der zweite Band wurde vor dem ersten gedruckt, so dass eine selbständige Paginirung beider nothwendig war. Unserm alten und jedenfalls von den Lesern gebilligten Principe, die neue Auflage trotz bedeutend vermehrten Umfanges nicht in Form einzelner Lieferungen, sondern als fertiges Buch erscheinen zu lassen, sind wir auch dieses Mal treu geblieben.

Es sei dem Herausgeber gestattet, auch an dieser Stelle allen Denjenigen seinen aufrichtigen Dank zu sagen, welche ihm oder Mitarbeitern Auskunft und Beiträge geliefert haben. Insbesondere gilt sein Dank den Herren Dieterich, Hartmann, Merck, Schimmel, Trommsdorff, sowie Herrn Dr. Ehrenberg, welcher seine Erfahrungen in Prüfung der Reagentien mit grösster Liebenswürdigkeit den „Untersuchungs-Methoden“ zur Verfügung stellte.

Ein in Vorbereitung begriffener, für sich selbständiger und einzeln käuflicher dritter Band enthält als „Analytisches Hülfsbuch der chemisch-technischen Untersuchungs-Methoden“ eine sorgfältige Auswahl von analytischen Hülfszahlen und Hülfstabellen, von in den zwei ersten Bänden nicht beschriebenen wichtigeren analytischen Apparaten und von aus der Fachliteratur entnommenen, resp. mit Genehmigung der betr. Industriellen mitgetheilten Zusammenstellungen der chemischen Zusammensetzung von Industrieproducten.

Möge auch die neue Auflage in ihrer bedeutend umgeänderten und vergrösserten Gestalt sich die Gunst des chemischen Publikums erringen und bewahren!

Saaralben, im September 1892.

Fr. Böckmann.

Inhaltsverzeichniss des ersten Bandes.

Erster Theil:

Seite

Die analytischen Operationen der chemischen Grossindustrie 1

Einleitung 1 — Die vereinfachenden Modificationen der chemisch-technischen Analyse 8 — Die Ausführung der Fabrikanalysen 22 — Die in Fabriklaboratorien gebräuchlichen wichtigeren analytischen Apparate (speciell für Gasanalyse) 49 — Die Maassanalyse 107 — Die Prüfung der Messutensilien 176 — Die Prüfung der Reagentien 191.

Zweiter Theil:

Die Untersuchungsmethoden der Grossindustrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien sowie des gerichtlichen Chemikers . . 219

Chemische Fabriken, Säureindustrie 221

I. Die Schwefelsäure 222

Schwefel 222 — Pyrite 226 — Kiesabbrände 239 — Röstgase 240 — Bleikammerbetrieb 245 — Nitrose 249 — Gay-Lussac-Gase 252 — Schwefelsäure 255.

Rauchende Schwefelsäure und Anhydrid 277

II. Sulfat- und Salzsäurefabrikation 284

Salzsoolen und Salinenbetrieb 284 — Kochsalz und Steinsalz 287 — Sulfat 298 — Salzsäure 300.

III. Salpetersäure und Bisulfat 315

Chilisalpeter 315 — Salpetersäure 330 — Bisulfat 343.

Alkaliindustrie 344

I. Die Darstellung der Soda 344

Rohstoffe 344 — Sodaschmelzprocess 347 — Rohsodaschmelze 349 — Rohsodalauge 353 — Sodamutterlaugen 361 — Carbonisirte Laugen 362.

II. Der Sodarückstand 363

III. Die Soda 379

Titer 381 — Analyse 385 — Krystallsoda 399 — Bicarbonat 400.

Seite

IV. Kaustische Soda 405
Kaustische Lauge 406 — Ausgesoggte Salze 408 — Bodensatz (bottoms) 409 — Kalkschlamm 409 — Aetznatron 410.
V. Thonerde-Verbindungen 415
VI. Chlorkalk 427
Allgemeines 427 — Braunstein 440 — Weldon-Process 449 — Deacon-Hurter-Process 453 — Kalk 460 — Chlorkalk 462 — Anhang: Chlorsaures Kali 489.
VII. Potasche 497
Chlorkalium 497 — Kalisulfat 502 — Potaschschmelzen 504 — Potaschlauge 505 — Potasche 506 — Schmelzrückstand 508 — Schlempekohle 509.
VIII. Blutlaugensalz 510
IX. Kalisalpeter 525
Explosivstoffe 533
Anhang: Das Celluloid 542.
Zündwaaren 545
Handelsdünger 565
Allgemeine Untersuchungsmethoden 566 — Specielle Vorschriften 583.
Thonanalyse 594
Thonwaaren 611
Anhang: Dachschiefer 630
Glas 632
Die Mörtelindustrie 655
I. Kalkstein und Kalk 656
Kalkstein 656 — Kalk 667 — Kalkmörtel 670 — Kalkmilch 674 — Kalkrückstand 676.
II. Wassermörtel 679
Die hydraulischen Zuschläge (Puzzolanen) 680 — Hydraulischer Kalk 682 — Portlandcement 683.
III. Gyps 736
IV. Wasserglas 739
Anhang: Künstliche Steine 742.
Brennmaterialien 746
Anhang: Hüttenrauch 776.
Technische Gasanalyse 781
Allgemeines 781 — Einige wichtigere Apparate und Verfahren 804.
Eisen 823
Erze (Zuschläge, Schlacken) 823 — Eisen 851.
Eisenlegirungen 866
Die übrigen Metalle 888
Steinkohlengas 925
Destillation 926 — Rohgas 930 — Reinigungsmasse 941 — Gaswasser 956 — Strassengas 960.

Seite

Petroleum 980
Anhang: Asphalt 986.
Kerzenfabrikation 988
Stearinkerzen 988 — Wachskerzen 997 — Ceresinkerzen 999 — Paraffinkerzen 1001.
Glycerin 1003
Paraffin- und Mineralölindustrie 1011
Schmier- und Dichtungsmittel 1024
A. Schmiermittel 1024
B. Dichtungsmittel 1033
Kautschuk 1033 — Kautschuk-Ersatzmittel 1049 — Asbest 1053 — Harze 1056.
Bodenanalyse 1063
Luft 1084
Wasser 1104
Bacteriologische Prüfung des Wassers 1116
Einiges über technische Wasser- und Abwässer-Prüfung 1139
Nachträge 1142

Druckfehler.

Bd. II, S. 698 Zeile 24 von unten lies „Bacillus pyocyaneus“ statt „Bacillus pyoryanlus“.

Mitarbeiter-Verzeichniss.

C. Balling, Professor an der Bergakademie zu Pribram. (Die übrigen Metalle ausser Eisen.)

Dr. M. Barth, Vorsteher der Kaiserl. landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Rufach. (Wein.)

Th. Beckert, Hütteningenieur und Direktor der rhein.-westf. Hüttenschule zu Duisburg a. Rh. (Eisen.)

Dr. R. Benedikt, Professor an der technischen Hochschule in Wien. (Seife, Fette, Türkischrothöl, Kerzen, Glycerin, Schmiermittel.)

Dr. C. Bischof in Wiesbaden. (Thon.)

Dr. E. Büchner, Ultramarinfabrikant in Pfungstadt. (Ultramarin.)

Dr. C. Councler, Professor der Chemie an der Forstakademie in Münden. (Gerbstoffe.)

Dr. C. v. Eckenbrecher, Vorsteher der deutschen Kartoffel-Cultur-Station in Berlin. (Stärke.)

Dr. A. Ehrenberg, Chemiker in Erfurt. (Beiträge zur Prüfung der Reagentien.)

Dr. A. Frank, consultirender Chemiker und Civil-Ingenieur, Charlottenburg. (Cellulose.)

O. Guttmann, technischer Aufsichtsrath der National Explosives Company lim., London. (Explosivstoffe.)

W. Herzberg, Vorsteher der Abtheilung für Papierprüfung an der Königl. mechanisch-technischen Versuchsanstalt zu Berlin. (Papier.)

Dr. P. Jeserich, Gerichts-Chemiker in Berlin. (Harn- und gerichtlich-chemische Untersuchungen.)

C. Kretzschmar, ehemaliger Chemiker der Potasche- und Salpeterfabrik von Vorster & Grüneberg in Kalk bei Köln, jetzt Chemiker der Farbwerke in Höchst a. M. (Potasche und Salpeter.)

Dr. O. Mertens, technischer Chemiker in Kassel. (Wasser, Bier, Branntwein, Liköre, Essig und Nahrungsmittel.)

Dr. A. Morgen, I. Assistent am Märcker'schen Laboratorium in Halle a. S. (Spiritus und Bodenanalyse.)

Dr. R. Nietzki, Professor an der Universität Basel. (Theerfarben.)

Dr. A. Pfeiffer, Regierungs- und Medicinal-Rath in Wiesbaden. (Bacteriologische Untersuchung des Wassers.)

Dr. B. Philips, Fabrikant in Durlach. (Weinstein und Weinhefe.)

Dr. E. Ritsert, Chemiker in Frankfurt a. M. (Arzneimittel.)

Dr. E. Scheele, technischer Direktor der Anglo-Continentalen Guano-Werke in Emmerich. (Handelsdünger.)

Dr. H. Seger, Professor, Vorsteher der chem.-techn. Versuchsanstalt bei der Kgl. Porzellan-Manufaktur Berlin. (Thonwaaren.)

F. Simand, Adjunct der K. K. Versuchsstation für Lederindustrie in Wien. (Leder.)

Dr. K. Stammer in Braunschweig. (Zucker.)

Dr. A. Stutzer, Professor, Vorsteher der agricultur-chemischen Versuchsstation in Bonn. (Futterstoffe.)

Dr. R. Weber, Professor, Berlin. (Glas.)

A. Ziegler, Chemiker des eisentechnischen Etablissements von Skoda in Pilsen. (Eisenlegirungen.)

Verzeichniss

der in diesem Werke häufiger erwähnten Zeitschriften und deren Abkürzungen.

Ann.	Liebig's Annalen der Chemie.
Apoth. Z.	Apotheker-Zeitung.
Arch. Pharm.	Archiv der Pharmacie.
Ber.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. chem. Ind. Oesterr.	Berichte der österreichischen Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie.
Bg. u. H. Z.	Berg- und Hüttenmännische Zeitung.
C. r.	Comptes-rendus de l'académie des sciences.
Chem. CBl.	Chemisches Centralblatt.
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie.
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry.
Chem. N.	Chemical News.
Chem. Soc. Journ.	Journal of the Chemical Society.
Chem. Z.	Chemiker-Zeitung.
Dingl.	Dingler's Polytechnisches Journal.
D. Zuckerind.	Die Deutsche Zuckerindustrie.
Ind. Bl.	Industrie-Blätter.
J. Gasbel.	Schilling's Journal für Gasbeleuchtung.
J. pr. Ch.	Journal für praktische Chemie.
Landw. Vers. Stat.	Landwirthschaftliche Versuchsstationen.
N. Z. Rübenz.	Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie.
Pharm. Centr.	Pharmaceutische Centralhalle.
St. u. E.	Stahl und Eisen.
Thonind. Z.	Thonindustrie-Zeitung.
Z. angew. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. phys. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie.
Z. Spiritusind.	Zeitschrift für Spiritusindustrie.
Z. V. d. Ing.	Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure.
Z. Zuckerind.	Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches (Stammer).
Z. anal. Ch.	Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie.

Erster Theil,

enthaltend

die in Fabriklaboratorien gebräuchlichen analytischen Operationen, Apparate und Lösungen.

Von

Dr. Fr. Böckmann.

Die analytischen Operationen der chemischen Grossindustrie.

I. Einleitung.

Vom analytischen Arbeiten des Praktikers überhaupt.

In der heutigen Zeit, wo für die meisten wichtigeren analytischen Bestimmungen eine Unzahl Methoden existiren, hat man sich um so mehr der goldenen Worte von Berzelius zu erinnern, dass da, wo mehrere gute Methoden für ein und dieselbe Bestimmung vorhanden sind, unter allen Umständen der einfachsten der Vorzug zu geben sei. Dieses Princip ist in dem vorliegenden Werke durchgängig festgehalten worden.

Worin liegt die Stärke eines guten Analytikers? Etwa darin, dass er jede einmal publicirte analytische Methode auswendig weiss oder dass er die Fähigkeit besitzt, eine solche Methode, auch wenn sie ihm vorher total unbekannt war, nach einmaliger Lectüre ihrer Beschreibung gewandt anzuwenden? Ganz unzweifelhaft in letzterer, nicht in ersterer Fähigkeit! Es ist — dies kann nicht genug betont werden — durchaus nicht nöthig, ja heutzutage einfach unmöglich, dass ein Analytiker jede analytische Methode in allen ihren Details, zumal was specielle Volumen- und Gewichtsverhältnisse betrifft, auswendig kennt. Hierfür gerade haben wir Bücher, wie das vorliegende, welche die aus praktischer, oft langjähriger Erfahrung sich ergebenden besten Modificationen der Untersuchung eines bestimmten Productes uns lehren.

Die heutige Vervollkommnung der analytischen Methoden im Verein mit dem in letzter Zeit in der ganzen Industrie unendlich verschärften Concurrenz-Kampf ist auf die Entwickelung und den inneren Ausbau der sogen. „technischen Analyse“ von grösstem Einfluss gewesen. Die Anforderungen, welche man gegenwärtig an die Intensität und die Exactheit der analytischen Controle in Fabriken stellt, sind bei weitem höhere als vor wenigen Jahren. In gleichem Maasse ist die Bedeutung des Fabrikanalytikers gewachsen. Immer mehr wird Studium und praktische Ausübung der technischen Analyse zu einem Lebensberuf, nicht nur zu einer vorübergehenden Anfangsbeschäftigung des späteren Betriebsführers.

Von dem Wesen der technischen Analyse.

Die technische Analyse unterscheidet sich sowohl in ihren Zwecken als auch in ihren Mitteln von der rein wissenschaftlichen Analyse.

Bei letzterer wird das zu erreichende Ziel in allen Fällen die möglichst genaue Bestimmung der einzelnen oder einzelner Bestandtheile einer Substanz sein. Zur Erreichung dieses Zieles darf nöthigenfalls ein mühsamer Weg nicht gescheut werden. Der rein wissenschaftliche Analytiker darf desshalb eine rasch ausführbare analytische Methode nur dann wählen, wenn sie absolut genaue Resultate giebt.

Im Gegensatze hierzu hat sich der technische Chemiker bei Ausführung seiner Fabrikanalysen stets zuerst die Frage vorzulegen, welcher Grad der Genauigkeit erreicht werden soll, und hat hiernach seine analytische Methode zu wählen. Sehr oft — wie beim Bezuge werthvoller Rohmaterialien oder beim Versande der fertigen Fabrikationsproducte — verlangt es das pecuniäre Interesse gebieterisch, dass man möglichst genau die maassgebenden Bestandtheile der betreffenden Materialien bestimme. In vielen anderen Fällen — und dies gilt namentlich von der täglichen maassanalytischen Controle des Betriebes — kommt es weniger auf haarscharfe analytische Methoden als auf die Möglichkeit an, in äusserst kurzer Zeit und mit einfachsten Mitteln die periodisch wiederkehrenden analytischen Prüfungen vornehmen zu können. 100 solcher einfacher Prüfungen während eines Tages nützen dem Betriebe selbstverständlich unendlich mehr, als ein halbes Dutzend in der gleichen Zeit ausgeführter haarscharfer Analysen desselben Productes.

Trotzdem sind diese täglichen maassanalytischen Betriebsanalysen — die eigentliche Grundlage der analytischen Controle chemischer Fabriken — von einer höchst respectabeln Genauigkeit, wenn auch natürlich von einer absoluten Genauigkeit keine Rede sein kann. Die ausserordentliche Uebung, welche die mit der Ausführung der Betriebsanalysen beauftragten jungen Arbeiter[1]) durch die stündliche Wiederholung ein und derselben Operation erlangen, gleicht zu einem sehr grossen Theile die geringen Fehlerquellen der Methode aus. Jedenfalls erhält der Fabrikant mit diesen Dutzenden täglicher analytischer Prüfungen ein durchaus vergleichbares Zahlenmaterial, da alle Prüfungen genau auf dieselbe Weise angestellt werden.

Nicht selten kann indessen der technische Chemiker bei Ausführung seiner analytischen Prüfungen noch einige Schritte weiter gehen und sich

---

[1]) Die maassanalytische Controle des Betriebes ruht zum grössten Theil in den Händen angelernter intelligenter Arbeiter. — Der Billigkeit halber verwendet man meist jugendliche Arbeiter von 16—20 Jahren.

mit ganz annähernden Proben begnügen, vorausgesetzt, dass auch hier ein für allemal genau auf dieselbe Weise verfahren wird, wodurch allein vergleichbare (d. h. also zu verwerthende) Resultate gewonnen werden können.

Wesen und Zweck solcher in Fabriken gebräuchlichen analytischen Prüfungen von nur ganz annähernder Genauigkeit wird aus beiden folgenden Beispielen hervorgehen.

Chemische Fabriken, welche Salzsäure fabriciren und an andere Fabriken liefern, haben mit letzteren oft die Uebereinkunft getroffen, dass der Gehalt der Salzsäure an Schwefelsäure eine gewisse Grenze nicht übersteigen darf. Zu diesem Zwecke stets eine quantitative Bestimmung der vorhandenen Schwefelsäure zu machen, wäre für Verkäufer und Käufer gleich umständlich. Man trifft desshalb die Vereinbarung, dass ein gewisses Volumen der Salzsäure mit Wasser und einem gewissen Volumen Chlorbariumlösung von gewisser Concentration versetzt wird und dass das Filtrat hiervon durch Zusatz von Schwefelsäure noch getrübt werden muss — eine zwar an und für sich rohe, aber ihren Zweck bei exacter Ausführung erfüllende Methode.

In wohlgeleiteten Schwefelsäurefabriken ermittelt man etwa zweimal täglich den Gehalt der Kammersäure (und zwar sowohl der Bodensäure, als der Tropfsäure) an Salpetergasen. Bei einem System von vier Kammern giebt dies 16 Prüfungen pro Tag. Man führt dieselben einfach in der Weise aus, dass man etwas von der Säure in ein Probirrohr giesst, etwas conc. Eisenvitriollösung hinzufügt und die Farbe des entstehenden Ringes beobachtet. Ein gelblicher Ring deutet auf geringe Spuren, ein dunklerer Ring auf grössere Mengen, eine tief schwarzbraune Färbung auf sehr grosse Mengen Salpetergase. Ein geübter Blick erkennt an diesen drei Färbungsarten und ihren in einander übergehenden Abstufungen sehr leicht den annähernden Gehalt der Kammersäure an Salpetergasen.

Stets aber, mag es sich nun auch um eine Analyse von nur relativer Genauigkeit handeln, muss dieselbe mit der vollen Gewissenhaftigkeit des rein wissenschaftlichen Chemikers ausgeführt werden. Schmieren und Sudeln hat in Fabriklaboratorien ebenso wenig ein Heimathsrecht als in den wissenschaftlichen Laboratorien.

Den Prüfungen von mittlerer oder ganz annähernder Genauigkeit stehen nun zahlreiche Fälle gegenüber, wo genaueste Ausführung der Analyse unbedingt geboten ist. Es ist dies namentlich dann der Fall, wenn werthvollere Rohmaterialien oder Endproducte auf ihren maassgebenden Gehalt oder wenn gekaufte oder verkaufte Producte auf einen garantirten Maximal- oder Minimalgehalt untersucht werden. So wird der Chlornatriumgehalt des Salzes in den Sodafabriken auf's Genaueste bestimmt und muss zu diesem Zwecke sowohl die Entnahme der Durchschnittsprobe als die titrimetrische (resp. gewichtsanalytische) Bestimmung

so gewissenhaft als möglich vorgenommen werden. So wird in den Zuckerfabriken der Procentgehalt des Rübensaftes an Rohrzucker, in den Hüttenwerken der Gehalt des Eisenerzes an Eisen und des Eisens an Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Phosphor, Schwefel etc., in den Düngerfabriken der Gehalt des Guanos oder des Phosphates an Phosphorsäure, des künstlichen Düngers an Phosphorsäure, Stickstoff und Kali, in den Sodafabriken der Titer der calcinirten Soda mit einer Schärfe bestimmt, welche von den Handels- und wissenschaftlichen Laboratorien nicht übertroffen wird. Im Gegentheil, bei (dritten) Schiedsanalysen zeigt es sich oft, dass die Analyse des Fabrikchemikers die genauere war.

Letzterer hat ja auch den grossen Vortheil, dass er in seinen Analysen durch tägliche Uebung vollkommene Gewandtheit erlangt. Hierzu kommt, dass seine Laboratoriumseinrichtung ganz speciell auf die Vornahme dieser Analysen Rücksicht nimmt, so dass mit der Zeit erlangte grosse Gewandtheit und tadellose Beschaffenheit der zur Analyse nöthigen Apparate und Utensilien sich vereinigen, um die Bestimmung zu einer höchst genauen werden zu lassen.

Nicht minder scharf muss sehr häufig von Verkäufer und Käufer der Procentgehalt an solchen Nebenbestandtheilen, welche einen schädlichen Einfluss bei der Verwendung der betreffenden Substanz ausüben, ermittelt werden. Man hat hier nicht selten garantirte Maximalgehalte. So werden gewisse Producte mit einem garantirten Maximalgehalt von 0,5 Proc. in Wasser Unlöslichem, oder von 2 Proc. freier Säure oder 0,5 Proc. Kochsalz verkauft. Umgekehrt garantirt man beispielsweise bei 98er Soda mindestens einen Titer von 98 Proc., bei 96er Soda einen solchen von mindestens 96 Proc. Es ist klar, dass die Ermittelung solcher garantirten Procente völlig genau erfolgen muss, denn hat eine 98er Soda beispielsweise nur 97,8 Proc., so wird der Empfänger nicht verfehlen, auf den ungenügenden Titer aufmerksam zu machen und einen entsprechenden Preisabzug zu verlangen. Dasselbe ist natürlich der Fall, wenn ein garantirter Maximalgehalt von beispielweise 0,5 Proc. um 0,1 Proc. überschritten wird.

Es sei uns gestattet, an dieser Stelle über Control-Analysen einige Worte zu sagen. Bei den Uebungs-Analysen der Hochschulen wie bei den rein wissenschaftlichen oder in sonstiger Beziehung besonders wichtigen (z. B. gerichtlich-chemischen) Analysen ist es feststehender Grundsatz, sich von der absoluten Richtigkeit der erhaltenen Resultate möglichst durch eine Wiederholung der Analyse zu überzeugen. Dieses Princip erkennt auch der technische Chemiker an, sofern es sich um analytische Bestimmungen besonders delikater Art oder um die Gehaltsermittelung solcher Materialien handelt, welche an und für sich einen höheren pecuniären Werth repräsentiren oder von welchen gemäss Vereinbarung mit Versuchsstationen, Handelslaboratorien etc. gleichzeitig Control-Analysen durch

letztere Untersuchungsanstalten ausgeführt werden. In allen anderen Fällen dagegen ist es im technischen Grossbetriebe unnöthig, ja einfach unmöglich, am Princip der Control-Analysen durchweg festzuhalten.

Ein bekannter chemischer Technologe pflegte mir und meinen Studiengenossen über diesen Punkt sehr treffend zu sagen: „Wesshalb in chemischen Fabriken eine zweite Control-Analyse machen, wenn ich die betreffende Bestimmung gewissenhaft, mit allen nöthigen Cautelen ausgeführt habe, wenn mir die hierbei angewandten analytischen Methoden durch jahrelange tägliche Uebung vollkommen geläufig sind und wenn ich an dem Stimmen der addirten gefundenen Einzelbestandtheile auf 100 Proc. (resp. bei Wasser- und sonstigen Flüssigkeitsanalysen an der Uebeinstimmung des Gesammt-Trockenrückstandes mit der addirten Summe der nicht flüchtigen Einzelbestandtheile) eine derartige Controle ja an und für sich schon habe?“ Dieser Standpunkt wird durchaus von der Technik getheilt. Ja wir behaupten geradezu, dass ein Techniker seine Dutzende täglicher analytischer Bestimmungen für den Betrieb und eigenen Gebrauch der Fabrik ohne Control-Analysen in den meisten Fällen genauer machen wird als mit solchen, weil einmal die Last der Arbeit hierdurch auf die Hälfte reducirt, also die Genauigkeit störende, allzu grosse Eile in der Arbeit vermieden wird, und zum anderen, weil er sich im Falle des Misslingens einer Analyse nicht durch die Parallelbestimmung gesichert weiss, was ihn zu erhöhter Aufmerksamkeit und Sorgfalt zwingt.

Wir sagten zu Beginn der Einleitung, dass die technische Analyse in ihren Zwecken und Mitteln sich von der rein wissenschaftlichen Analyse nicht unwesentlich unterscheide. Die bei Ausführung einer technischen Analyse in Betracht kommenden Zwecke sind im Vorhergehenden bereits besprochen. Es erübrigt uns nun noch, im folgenden Abschnitte die Mittel kennen zu lernen, deren sich die technische Analyse bedient, um — unbeschadet der Genauigkeit — möglichst rasch zum Ziele zu kommen.

Natürlich liegt uns Nichts ferner, als dieses „abgekürzte“ analytische Arbeiten den Unterrichtslaboratorien der Hochschulen einverleibt zu wünschen. Der Lehrer, welcher dies versucht, ist gewiss kein Pädagog. Es soll vielmehr der Schüler sich streng an den rein wissenschaftlichen, wenn auch oft etwas mühsamen und langsamen Gang der quantitativen Analyse mit allen ihren traditionellen Cautelen halten. Denn nur hierdurch wird er exact zu analysiren lernen. Erst derjenige, welcher die quantitative Analyse vollkommen beherrscht, wird sich ohne Gefahr für seine analytische Tüchtigkeit dieser Abkürzungen bedienen können und sich hierbei, wenn er ehrlich ist, gestehen, dass die quantitative Analyse viele Cautelen entbehren kann, ohne an Genauigkeit eine für den bestimmten praktischen Zweck nennenswerthe Einbusse zu erleiden.

Jedenfalls steht soviel absolut fest, dass jeder stark beschäftigte Analytiker, sei er nun in der chemischen Grossindustrie, in Handelslaboratorien oder chemischen Versuchsstationen beschäftigt, durch die Macht der Verhältnisse darauf angewiesen ist, gewisse vereinfachende Modificationen bei Ausführung seiner Analysen eintreten zu lassen.

II. Die vereinfachenden Modificationen der chem.-technischen Analyse.

A. Qualitative Analyse.

Die richtige und gewandte Ausführung einer qualitativen Analyse ist der Prüfstein eines tüchtigen Analytikers.

Bei den in chemischen Fabriken, Handelslaboratorien u. s. w. vorkommenden qualitativen Analysen handelt es sich in erster Linie darum, möglichst Zeit zu sparen, denn fast stets wird der qualitativen Analyse eine quantitative folgen. Da aber das Resultat letzterer möglichst rasch dem Dirigenten der Fabrik, resp. dem Auftraggeber[1]) mitgetheilt werden muss, so sieht man ein, dass nicht viel Zeit mit der qualitativen Prüfung verloren gehen darf.

Desshalb muss vor allen Dingen der die qualitative Analyse Ausführende in derselben so weit geübt sein, dass er ohne Schaden für die Exactheit der Resultate in den meisten Fällen den bekannten systematischen Gang verlassen und einen kürzeren Weg einschlagen kann.

Der von der Hochschule in die Fabrikslaboratorien Eintretende hat meistens viel zu wenig Uebung in der qualitativen Analyse, wie in der Analyse überhaupt. Dies ist die oft gehörte Klage der Fabrikanten und der Dirigenten der Versuchsstationen und Handelslaboratorien. Der Hauptfehler des jungen Chemikers ist, dass er bei Ausführung der qualitativen Analyse zu sehr an seinem systematischen Gang hängt, d. h. zu sehr nach irgend einer Schablone arbeitet und zu wenig selbstthätig denkt. Ihm schwebt stets die bunt gemischte Flasche des Unterrichtslaboratoriums vor, in der 20 Elemente friedlich nebeneinander gelagert sind, und er beginnt desshalb womöglich mit eingehenden Löthrohrprüfungen, während ein geübter Analytiker die ganze Analyse in wenigen Minuten beendet hat.

In der Technik hat man solche eingehenden qualitativen Prüfungen nur selten nöthig. Man weiss in der Regel, um welche Stoffe es sich etwa

---

[1]) Für den Handelschemiker und Agriculturchemiker ist eine pünktliche und rasche Ausführung der anvertrauten Analysen ebenso nutzbringend und empfehlenswerth, als für den Fabrikchemiker. Hier wie überall ist derjenige, der pünktlich und rasch liefert, am liebsten gesehen.

handeln kann. Natürlich sind hierzu Kenntnisse der chemischen Technologie und der chemisch-technischen Analyse erforderlich.

Die in Fabriken der Theerfarben- und pharmaceutischen Präparatenbranche, sowie bei Lebensmitteluntersuchungen vorkommenden qualitativen Analysen haben das Eigenartige, dass hier im Gegensatze zu den meisten übrigen qualitativen Prüfungen des praktischen Analytikers die organische Analyse eine Hauptbedeutung hat. Es sind dies theilweise Prüfungen, welche die ganze Geschicklichkeit eines erfahrenen Analytikers in Anspruch nehmen.

Man mache es sich zum unabänderlichen Grundsatze, nicht eher zur quantitativen Analyse zu schreiten, als die qualitative Zusammensetzung der Substanz zweifellos feststeht. Eigentlich versteht sich dies von selbst, allein nicht selten wird aus Abneigung gegen qualitative Prüfungen oder aus Mangel an Gewissenhaftigkeit und aus Ungeduld gegen diesen Grundsatz gefehlt. Man verlässt sich darauf, dass aller Voraussicht nach diese und jene Bestandtheile nur vorhanden sind, bis man bei Zusammenstellung der Analysenresultate zu seiner Bestürzung sieht, dass vielleicht 10 bis 20 Proc. noch an 100 fehlen.

B. Quantitative Analyse[1]).

1. Das Pulvern der Substanz.

Die zu untersuchende Substanz wird in Form eines genügend feinen Pulvers abgewogen. Der Grad der Feinheit richtet sich ganz nach der Natur der Substanz und nach den in ihr zu bestimmenden Bestandtheilen. Soll z. B. Wasser bestimmt werden, so ist ein äusserst feines Pulvern zu verwerfen, weil dies nicht möglich ist, ohne dass die Substanz sich in ihrem Wassergehalte nach der positiven oder negativen Seite ändert. Man muss sich desshalb bei Wasserbestimmungen sehr oft darauf beschränken, die Substanz in Form eines groben Pulvers, aber in ziemlich grosser Menge anzuwenden.

Ein äusserst feines Pulvern (und oft auch Beuteln) ist namentlich bei einer grossen Anzahl von Silicaten und schwefelhaltigen Erzen (Pyriten und dgl.) nothwendig.

In allen übrigen Fällen wird es meist genügen, die Substanz im Porzellanmörser, resp. wenn sie hierfür zu hart ist, in einem grossen Mörser aus Gusseisen oder Gussstahl mit Hülfe eines oder mehrerer Siebe (wobei selbstverständlich die ganze Menge der nach dem ersten Pulvern auf dem Siebe zurückbleibenden Substanz nach und nach durch das Sieb getrieben

[1]) Die Probenahme der Substanz ist in einem späteren besonderen Abschnitte besprochen.

werden muss) so fein zu pulvern, als es angeht. Es ist dies ein Geschäft, welches Sache der Laboratoriumsjungen ist und womit man bei der grossen Zahl zu bewältigender Analysen nicht unnöthig viel Zeit verlieren darf. Natürlich muss strengstens darauf gesehen werden, dass die gepulverte Masse recht tüchtig durcheinander gemischt wird, ehe man die Probe nimmt.

2. Das Abwägen der zu analysirenden Substanz.

Sehr oft dienen zum Abwägen in den Fabrikslaboratorien kleine Handwagen von untenstehender Form. Dieselben haben messingene (zuweilen auch vernickelte) Balken und an Seidenschnüren befestigte Hornschalen. Am häufigsten benutzt man solche Handwagen, welche bei einer Balkenlänge von ca. $18^1/_2$ cm 20—30 g Belastung gut ertragen[1]). Für Abwägen grösserer Mengen hat man die weiter unten beschriebenen Tarir-

Fig. 1.

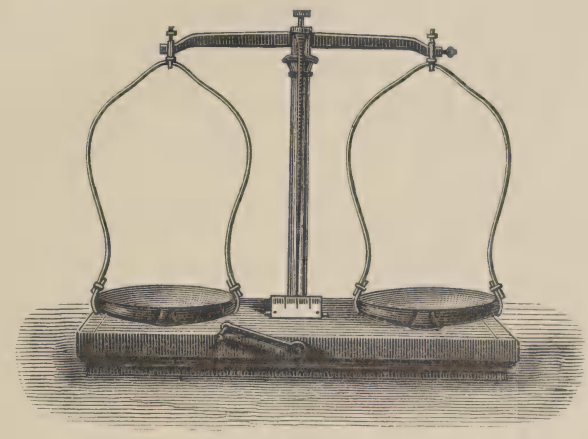
wagen, für kleinere Mengen (10 oder 5 g) dienen die einfacheren chemischen Wagen (siehe unten), für Mengen unter 5 g die feinen chemischen Wagen.

Beim Gebrauche dieser Handwagen fasst man sie oben an der Handhabe und hält sie so, dass die Seidenschnüre straff angezogen sind und die Schalen der Wage eben noch auf der Tischplatte ruhen. Indem man nun die Wage langsam etwas in die Höhe hebt, erkennt man leicht, ob dieselbe im Gleichgewicht ist. Im anderen Falle stellt man letzteres durch kleine Papierstücke, Schrote, Tarirgranaten u. dgl. m. her. Die abzuwägende Substanz bringt man stets unmittelbar auf die Schale. Erlaubt dies die physikalische Beschaffenheit der Substanz nicht, so muss man sie auf einer einfachen chemischen Tarirwage abwiegen. Denn zum Abwägen in Bechergläsern, Uhrgläsern u. s. w. eignen sich die Handwagen nicht gut. Ihr Vortheil liegt gerade in der ausserordentlich raschen direkten Abwägung trockener Substanzen, welche sie ermöglichen.

[1]) Man hat übrigens auch Handwagen bis zu 200 g Tragkraft.

Die zum Abwägen grösserer Substanzmengen dienenden Tarirwagen haben gewöhnlich entweder die in Fig. 2 oder die in Fig. 3 veranschaulichte Form, wobei natürlich grosse Mannigfaltigkeit hinsichtlich der äusseren Ausstattung herrschen kann. Erstere Wagen eignen sich am besten zum Abwägen von etwa 50—250 resp. 500 g, wiewohl man auch

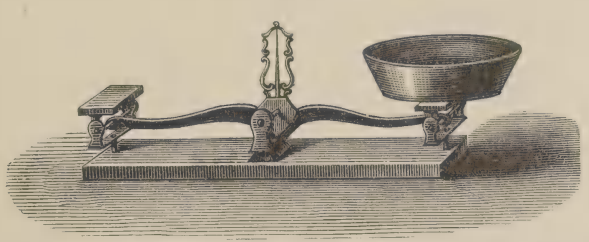
Fig. 2.



solche von 1 Kilo Tragkraft auf jeder Schale hat. Die Wagen von der in Fig. 3 dargestellten Form besitzen in der Regel eine Tragkraft von 3,5 oder 10 Kilo. Bei beiderlei Wagen genügt eine Empfindlichkeit von 0,1 g bei voller Belastung.

Die einfachere chemische Wage (Fig. 4) wird zum Abwägen von Substanzmengen, welche etwa zwischen 5 und 10 g liegen, benutzt. Ihre

Fig. 3.

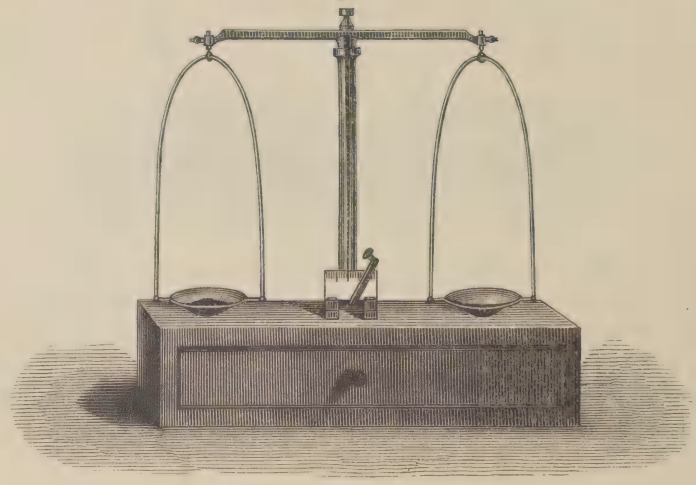


Tragkraft beträgt in der Regel höchstens 50 g und ihre Empfindlichkeit etwa 1 mg. Diese Wagen sind in den mit Schublade versehenen Mahagonikasten eingelassen und sind sehr oft mit verschliessbarem Glaskasten (analog den feinen chemischen Wagen) umgeben.

Einrichtung und Gebrauch der feinen chemischen Wagen sind jedem Chemiker bekannt.

Was nun die Anwendungsweise dieser in Fabrikslaboratorien gebräuchlichen fünf Arten von Wagen betrifft, so dienen die Handwagen sowohl zu ganz rohen Abwägungen, als auch zu genauen analytischen Betriebsbestimmungen. In Düngerfabriken beispielsweise wägt man auf ihnen ganz allgemein die Superphosphate, Guano u. dgl. zur Bestimmung der wasserlöslichen oder Gesammtphosphorsäure ab. Angenommen, man habe 20 g Superphosphat mit 17 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure auf einer solchen Handwage mit 0,1 g Empfindlichkeit abgewogen und hierbei den Maximalfehler von ± 0,1 g gemacht, so entspricht dies, wenn man die Lösung der 20 g zu 1 l verdünnt und hiervon 20 ccm (= 0,4 g) der Analyse unterwirft, einem Fehler von 0,002 g bei der zur eigentlichen

Fig. 4.



Analyse verwendeten Substanz. In Procenten macht dies ± 0,5 und auf Phosphorsäure umgerechnet ± 0,08 Proc. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass der Maximalfehler von ± 0,1 g bei sorgfältigem Abwägen niemals auch nur annähernd erreicht werden kann.

Die Tarirwagen, wie sie Fig. 2 zeigt, benutzt man zu quantitativen Analysen nur dann, wenn es sich um Bestimmungen von Bestandtheilen handelt, welche nicht viel mehr als 1 Proc. der betreffenden Substanz ausmachen, wobei man mindestens 20, höchstens 100 g abwägt. Ebenso oft bedient man sich dieser Art Wagen natürlich auch bei präparativen Operationen, welche ein genaues Abwägen der einzelnen Bestandtheile erfordern.

Die Fig. 3 veranschaulichte Tarirwage wird vorzugsweise zur Abwägung grosser Gewichtsmengen benutzt, bei denen es auf 1 g mehr oder weniger nicht ankommt. Indessen kann man diese Wagen, welche oft

recht empfindlich hergestellt werden, auch zu quantitativen Bestimmungen von der bei der vorhergehenden Wage beschriebenen Art verwenden.

Die einfacheren chemischen Wagen (Fig. 4) werden hauptsächlich von den Laboratoriumsjungen zur Abwägung der zu titrirenden Substanzen benutzt.

Der Chemiker gebraucht für die genaueren Analysen die feine chemische Wage oder auch die Handwage, für Bestimmungen von 1—2 Proc. nicht überschreitenden Verunreinigungen unter Umständen eine gute Tarirwage. Letztere verwendet er auch zur Feuchtigkeitsermittelung von Kohlen, Koks, Salz u. s. w., sowie zu manchen ähnlichen Bestimmungen, wo durch Anwendung grosser Mengen (100—200 g) die Ungenauigkeit des Abwägens unschädlich gemacht wird.

Einerlei, welche Wage man benutzt, so ist ein möglichst rasches Abwiegen stets anzustreben. Denn wie sollten die nöthigen zahlreichen täglichen Analysen gemacht werden, wenn man für jede Abwägung 5 oder 10 Minuten brauchte?

Man hat desshalb mancherlei einfache Kunstgriffe. Wägt man auf der feinen chemischen Wage ab, so bedient man sich möglichst nur solcher Tiegel, Uhrgläser, Bechergläser u. s. w., deren Gewicht man bis auf etwa 1—2 mg im Voraus kennt. Man schreibt dieses Gewicht ein für alle Mal mit dem Diamanten auf das betr. Glasgefäss resp. man bezeichnet die Gefässe mit fortlaufenden Nummern und vermerkt die den einzelnen Nummern entsprechenden Gewichte in dem Analysenbuch resp. auf einer neben der Wage liegenden Tafel. Oft kennt man auch das Gewicht von häufig benutzten Gefässen (z. B. von Platintiegeln oder den am meisten benutzten Uhr- oder Bechergläsern) auswendig. In den meisten Fällen also wird es sich um keine eigentliche Wägung, sondern nur um eine Correction des Gewichtes innerhalb der Grenzen weniger Milligramme handeln.

Wägt man auf der einfacheren chemischen Wage (Fig. 4), (was also fast ausschliesslich Sache der Laboratoriumsjungen), so lässt man der Einfachheit halber alle Gewichte von weniger als 1 g weg[1]).

Man wägt 5 oder 10 g ab. Das Gefäss, in welchem die Substanz abgewogen wird, ist meist ein Uhrglas (für Substanzen, deren Glühverlust bestimmt werden soll, nimmt man das eiserne Schälchen, in welchem dieselbe später erhitzt wird). Das Uhrglas ist durch ein etwas leichteres Uhrglas, welches man mittelst Schrotkörner, Tarirgranaten u. dgl. genau in's Gleichgewicht bringt, auf der anderen Schale tarirt. Beide Uhrgläser

[1]) Nur in gewissen Fällen, wenn z. B. der Glühverlust einer Substanz bestimmt werden soll, haben sich auch die Laboratoriumsjungen der Decigramme (und der Centigramme) zu bedienen, um das Gewicht der geglühten Substanz festzustellen.

liegen ein für alle Mal auf den arretirten Schalen, das Gewichtsstück liegt daneben, so dass die Abwägung der Substanz unmittelbar beginnen kann.

Bei dem Abwägen selbst bedient man sich der bekannten kleinen Hornlöffel. Man merkt sich, ob man ungefähr 2, 3, 4 Löffel u. s. w. nöthig hat, um das bestimmte Gewicht zu erreichen. Die tägliche Uebung thut hierbei ausserordentlich viel und lässt das richtige Gewicht oft auf das erste Mal bis auf wenige Milligramme treffen.

Das Abwägen von genau 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 g u. s. w. hat den Vortheil der leichten Umrechnung der Analysenresultate auf Procente, so dass diese Methode nicht genug empfohlen werden kann und desshalb auch allgemein in den Fabriklaboratorien eingeführt ist.

Um die abgewogene Substanz von dem Uhrglas, Becherglas u. s. w. in das Zersetzungsgefäss vollständig überzuführen, bedient man sich eines feinen Haarpinsels, dessen Stiel etwa die Grösse eines Federhalters hat. Man bringt die Hauptmenge der Substanz durch Klopfen mit dem Pinsel, die letzten Reste durch Auswischen des Glases in das Zersetzungsgefäss.

3. Das Auflösen und Verdampfen.

Neben einem raschen Wägen, Filtriren und Trocknen kommt es hauptsächlich auf ein rasches Verdampfen der überschüssigen Lösungsflüssigkeit an.

Von der richtigen Wahl des Auflösungs- und Verdampfungsgefässes und der Auflösungsflüssigkeit hängt es in vielen Fällen ab, ob eine und dieselbe Analyse beispielsweise in 10 Stunden oder in der vielleicht doppelten oder dreifachen Zeit fertig wird. Bei den chemisch-technischen Analysen, deren grösster Theil einem augenblicklichen Bedürfniss entspricht, eine gerade schwebende Tagesfrage der Fabrikation lösen soll, ist es aber von grosser Wichtigkeit, dass man durch zweckmässiges Operiren die Analyse an demselben Tage womöglich ganz oder der Hauptsache nach beendigen kann. Der Dirigent der Fabrik liebt es, die Morgens etwa nöthig gewordenen Extra-Analysen, wenn irgend möglich, schon Abends in Form eines detaillirten Bulletins (siehe später bei „Buchen der Analysenresultate“) zugestellt zu bekommen. Auch die regelmässigen täglichen und periodischen Bestimmungen wünscht der Dirigent möglichst prompt ausgeführt und eingetragen zu sehen.

Hieraus geht schon hervor, dass der Analytiker ernstlich darauf bedacht sein muss, die einzelnen Operationen der Analyse unbeschadet der Genauigkeit möglichst rasch auszuführen.

Man denke beispielsweise an eine Analyse einer durch Salzsäure zersetzbaren Verbindung (wie Kalkstein u. s. w.), wo man die überschüssige Flüssigkeit zur Abscheidung der Kieselsäure verdampfen muss.

Der Chemiker der Hochschulen verfährt bei einer solchen Analyse in der Regel derart, dass er die Substanz mit Wasser in einer Porzellanschale anrührt, letztere mit einem Uhrglase bedeckt und nun allmählich mässig conc. Salzsäure hinzugiesst. Schliesslich wird das Uhrglas mit Wasser noch abgespritzt. Oder man löst im Becherglase auf, wobei man ebenfalls mit dem Uhrglas bedeckt hält, giesst die Lösung in eine Porzellanschale, wobei man Uhrglas und Becherglas mit Wasser nachwäscht. Hierauf wird in der Porzellanschale auf dem Wasserbade verdampft.

Dass diese Methode, welche für Unterrichtsanalysen und für wissenschaftliche Untersuchungen ihre volle Berechtigung hat, für ein Fabriklaboratorium viel zu zeitraubend ist, liegt auf der Hand. Man verfährt desshalb zweckmässig wie folgt:

1. Als Zersetzungsgefäss wendet man eine geräumige Porzellanschale, ein hohes Becherglas oder auch einen Erlenmeyer'schen Kolben an. Das Bedecken mit einem Uhrglas und das Abspritzen desselben ist alsdann nicht nöthig und in Folge dessen hat man auch das Wasser, mit welchem man das Uhrglas abspritzt, nicht zu verdampfen.

2. Die Zersetzungsflüssigkeiten (Salzsäure, Salpetersäure etc.) wendet man, wo es ohne Schaden für die Genauigkeit der Resultate angeht, stets in concentrirterer Form und in möglichst geringem Ueberschuss an. Beide Cautelen beschleunigen ebenfalls das Verdampfen.

3. Das Verdampfen wird in dem Zersetzungsgefässe selbst und thunlichst auf stark kochendem Wasserbade (event. unter Anbringung eines grossen Trichters über der Schale zur Beschleunigung des Verdampfens), dem Sandbade oder auf der Asbestplatte vorgenommen, wobei man im letzteren Falle die Wärme natürlich nur so zu reguliren hat, dass das Glasgefäss nicht springt. Im Uebrigen kann man ziemlich stark erhitzen, wenn nur die Flüssigkeit ruhig, nicht allzurasch verdampft. Man kann die abdampfende Flüssigkeit sich vollkommen selbst überlassen und hat also dergestalt den grossen Vortheil, dass man beispielsweise vor 12 Uhr Mittags ein Dutzend Proben zum Verdampfen auf das Sandbad stellt und dieselben um 2 Uhr eingedampft und zur weiteren Bearbeitung fertig vorfindet.

4. Das Ausfällen und Stehenlassen des Niederschlages.

In diesem Punkte haben sich die in der Praxis arbeitenden Analytiker schon lange Zeit kleine Freiheiten erlaubt, welche jetzt von den ersten Autoritäten nach und nach als unbedenklich für den praktischen Gebrauch anerkannt werden.

So hat man in Fabriken die Flüssigkeit mit dem gelben Molybdänniederschlag schon zu einer Zeit zum Sieden erhitzt, als es noch allgemeines Dogma war, die Temperatur nicht wesentlich die Blutwärme über-

steigen zu lassen. Während man hier gleichzeitig es für nöthig hielt, den Niederschlag 12 Stunden stehen zu lassen, filtrirte man dort nach kurzem Aufkochen direct ab. P. Wagner's Untersuchungen haben nunmehr die Furcht vor dem Aufkochen und raschen Abfiltriren des Molybdänniederschlages beseitigt.

Eine ähnliche Sache war es mit dem Magnesia-Niederschlage, dessen 12 stündiges Stehenlassen ebenfalls ein Dogma war, während es jetzt nach den Untersuchungen Märcker's festgestellt ist, dass man ganz unbedenklich abfiltriren kann, sowie der Niederschlag sich vollkommen klar abgesetzt hat. Es wird dies in 2—3 Stunden der Fall sein.

Anders schon verhält es sich mit Niederschlägen wie oxalsaurem Kalk. Hier ist ein längeres Stehenlassen (am zweckmässigsten über Nacht) an einem warmen Orte geboten, wenn nicht etwa die Menge des Niederschlages nur eine höchst geringe ist. Im letzteren Falle (wie z. B. bei der Bestimmung von kohlensaurem resp. schwefelsaurem Kalk in der Soda resp. dem Sulfat) fällt man den oxalsauren Kalk aus heisser Flüssigkeit mit heissem Reagens und kann alsdann nach etwa 2 bis 4 Stunden unbedenklich abfiltriren.

Ueberhaupt mache man es sich zur Regel, wo immer es angeht, aus beinahe siedender Flüssigkeit und mit heissem Reagens zu fällen und das Erwärmen des Niederschlages bis zum Klären desselben fortzusetzen. Man erreicht hiermit eine rasche und gründliche Ausfällung und ist aller Calamitäten, wie Trübedurchlaufen der Flüssigkeit, überhoben.

Neuerdings hat man beim Ausfällen der Niederschläge besonders auch den Werth des allmählichen Ausfällens unter gleichzeitiger mechanischer Bewegung der Flüssigkeit (mechanischer Rührapparat mit Tröpfelvorrichtung von Stutzer[1]), beschrieben im Abschnitte „Dünger") und den Vortheil des Ausrührens mit einem rauhen Gegenstand[2]) (Federfahne mit kurz geschorenem Bart oder auch nur ein Federschaft oder ein geschnitztes Holzstäbchen statt des gewöhnlichen glatten Glasstabes) erkannt.

5. Das Filtriren.

Zum raschen Filtriren gehört vor Allem die Auswahl geeigneter Trichter und die Fähigkeit, ein Filter richtig in den Trichter zu legen. So einfach und selbstverständlich dies klingt, so sehr wird namentlich gegen die zweite Voraussetzung oft gefehlt. Manche Chemiker scheinen keine Ahnung davon zu haben, dass bei richtiger Filtration die Flüssigkeit günstigenfalls

[1]) Z. angew. Ch. **1890,** 259.

[2]) Vergl. Seyfert (Chem. Z. **1888,** 1390): „Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln unter Anwendung von Citronensäure."

in völlig ununterbrochenem Strahl durch das Filter geht, während sie auch in weniger günstigen Fällen mit rascher Aufeinanderfolge der einzelnen Tropfen filtriren soll.

Dass die Wahl eines guten Filtrirpapiers hierbei sehr zu Statten kommt, versteht sich von selbst[1]). Wo es zulässig ist, filtrire man mit Faltenfiltern. Einige Beispiele des zweckmässigen Gebrauches derselben mögen hier folgen.

Die Faltenfilter kann man beispielsweise anwenden, wenn man einen in Wasser löslichen Bestandtheil (wie die lösliche Phosphorsäure der Superphosphate) bestimmt, oder wenn man eine Flüssigkeit mit Niederschlag auf ein gewisses Volumen bringt und hiervon einen aliquoten Theil des Filtrates benutzt oder wenn man Niederschläge sehr rasch von an der Luft leicht veränderlichen Flüssigkeiten trennen will. Dies ist beispielsweise der Fall bei der Polarisation des mit Bleiessig gereinigten Zuckersaftes, welcher bei langsamem Filtriren sehr leicht gallertartig und hiermit zur Beobachtung im Polarisationsapparat ungeeignet wird.

Man kann jetzt von den verschiedensten Fabriken und Handlungen chemische Utensilien, fertige Faltenfilter[2]) in jeder gewünschten Grösse beziehen. Der Gebrauch solcher fertig bezogenen Faltenfilter ist in der chemischen Grossindustrie und den verschiedenen analytischen Untersuchungslaboratorien ein ganz allgemeiner geworden.

Wer die Kunst richtig zu filtriren versteht, wird in den allermeisten Fällen eine Wasserluftpumpe entbehren können. In der That findet man auch bei aller sonstigen guten Ausstattung in den Fabriklaboratorien verhältnissmässig selten einen solchen Filtrirapparat eingerichtet und noch seltener in Thätigkeit.

Dagegen hat man verschiedene andere einfache Kunstgriffe und Vorrichtungen, um ein rascheres Filtriren herbeizuführen. Die einfachste und dabei allerbeste Vorrichtung besteht darin, dass man an die Trichterröhre mittelst Gummischlauches eine etwa 2 Decimeter lange Glasröhre anhängt. Dieser Röhre giebt man zuweilen auch eine Schleife, wie es Fig. 5 zeigt.

Eine recht praktische und dabei einfache und billige Filtrirvorrichtung ist die sogen. amerikanische Wasserluftpumpe (Fig. 6). Dieselbe lässt sich in jedem Laboratorium, welches Wasserleitung hat, bequem anbringen. Durch *e* nach *a* fliesst das Wasser, während *f* mit der Filtrirflasche und *m* mit einem Manometer verbunden ist, falls man ein solches anzubringen wünscht.

---

[1]) Gute Bezugsquellen schnell filtrirenden Papieres sind im 3. Bande der „Untersuchnngs-Methoden“ angegeben.

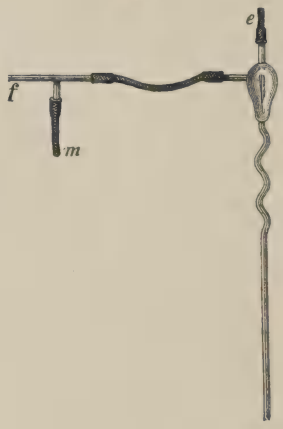
[2]) Bezugsquellen finden sich im 3. Bande.

Sehr zweckmässig zum Filtriren im Vacuum ist auch die Körting'sche Wasserstrahl-Luftpumpe.

Verfasser empfiehlt, es sich ein für alle Mal zur Regel zu machen, die zum Filtriren bestimmten Trichter mit der ersterwähnten Vorrichtung (einer 2 dcm langen Glasröhre) versehen auf einer Reihe von Filtrirgestellen vorräthig zu halten. Beobachtet man hierzu noch die sonstigen zum Gelingen des schnellen Filtrirens nöthigen Vorsichtsmassregeln, so wird man im Stande sein, genügend rasch zu filtriren. Die Anwendung einer wirklichen Wasserluftpumpe verliert für den Fabrikanalytiker auch desshalb an Bedeutung, weil er sehr oft ein Dutzend oder halbes Dutzend Filtrationen gleichzeitig zu machen hat. Der Gebrauch der Wasserluftpumpe würde hier in Wirklichkeit Zeitverlust sein. In wissenschaftlichen

Fig. 5.

Fig. 6



Laboratorien verhält sich die Sache gerade umgekehrt. Hier macht man nicht Analysen en gros und geschäftsmässig, wie der Fabrik-, Handels- oder Agriculturchemiker, sondern man macht sie der Reihe nach, wie gerade es der Gang der wissenschaftlichen Arbeit mitbringt. Dass es in diesem Falle von ausserordentlichem Werthe ist, eine solche einzige Analyse mit Hülfe der Wasserluftpumpe möglichst zu beschleunigen, liegt auf der Hand.

Hat man schwer filtrirende Flüssigkeiten, so bedient sich der Fabrikchemiker am besten der oben beschriebenen kleinen amerikanischen Pumpe.

Erwähnt sei hier noch ein neuerer Vorschlag von Gawalowski[1]),

[1]) Oel- und Fett-Ind. (Beiblatt zur Oest. Chem. u. Techn. Z.) **1890,** 429.

behufs beschleunigter Filtration das Filtrat längs eines in das Becherglas eingelegten Glasstabes und bei beginnendem Auswaschen durch Freifall auf den eingelegten Glasstab fliessen zu lassen.

6. Das Auswaschen.

Die chemisch-technische Analyse sucht das langwierige Auswaschen möglichst zu umgehen. Desshalb werden Flüssigkeiten, welche schwer auszuwaschende Niederschläge enthalten, auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Hat sich die Flüssigkeit einigermaassen geklärt, so filtrirt man einen aliquoten Theil ab. Beispielsweise bringt man auf $^1/_4$ l und filtrirt 100 oder 200 ccm ab, oder man bringt auf 1 l und nimmt 20 ccm vom Filtrate u. s. w. Oft wiederholt sich auch dieses Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen und Abfiltriren eines aliquoten Theiles zwei bis drei und noch mehrere Male bei ein und derselben Analyse.

Muss man aber das Auswaschen eines Niederschlages vornehmen, so kann ich nur die Mahnung von Fresenius wiederholen, sich nicht auf Schätzen und Meinen zu verlassen, sondern stets auf bekannte Weise sich vom vollendeten Auswaschen zu überzeugen.

In gewissen Ausnahmefällen kann man sich allerdings von dieser Regel dispensiren. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn man Tag für Tag ein und dieselbe Substanz in derselben Menge analysirt und hierbei etwa einen geringen Kieselsäure- oder Eisenoxyd-Niederschlag abzufiltriren hat. Hier wird natürlich die hundert- und tausendfältige Uebung hinreichen, um sich sagen zu können, dass nach drei- oder viermaligem Auswaschen der geringe Niederschlag vollkommen rein ist.

7. Das Trocknen und Glühen.

Noch weit mehr als das Auswaschen sucht man das Trocknen der Niederschläge zu vermeiden.

Es wird desshalb — und nicht nur in Fabriklaboratorien, sondern auch in den Handelslaboratorien, agriculturchemischen Versuchsstationen und überhaupt überall da, wo sich viele Analysen täglich häufen — der Niederschlag feucht im Tiegel verbrannt, sofern kein chemisches Bedenken (wie z. B. beim Chlorsilber-Niederschlage) dem gegenübersteht.

Man hebt zu diesem Zwecke das Filter behutsam aus dem Trichter heraus und legt es auf grobes Filtrirpapier. Indem man es auf demselben wiederholt auf neue trockene Stellen bringt und ganz gelinde drückt, gelingt es in einigen Sekunden, die anhaftende Feuchtigkeit zu einem sehr grossen Theile wegzunehmen. Das so vorbereitete Filter wird direct in den Tiegel gebracht und in demselben verbrannt.

Auf diese Weise kann man ohne alles Bedenken Niederschläge wie

schwefelsauren Baryt, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, oxalsauren Kalk, Kieselsäure u. s. w. behandeln.

Diese Methode der directen Filterveraschung ist mindestens ebenso genau als die indirecte Methode des vorherigen Trocknens. Denn bei ersterer ist Substanzverlust, wie er beim Abnehmen des trockenen Niederschlages mit der Federfahne oder dem Platinspatel und beim Verbrennen des Filters an der Spirale oder auf dem Deckel des Tiegels vorkommt, weit mehr (sozusagen völlig) ausgeschlossen und die Verkohlung des feuchten Filters ist, wie neuere Versuche beweisen, eine vollständigere als die des trockenen, welches leicht nicht vollständig verbrennbare theerartige Verkohlungsproducte liefert.

Ist der geglühte Niederschlag in seinem äusseren Aussehen verdächtig, so steht es in den meisten Fällen in der Hand des Chemikers, diesen Fehler zu corrigiren. So behandelt man geglühten schwefelsauren Baryt, welcher grau statt weiss ist[1]), mit etwas Schwefelsäure, raucht ab und glüht abermals. Ebenso befeuchtet man pyrophosphorsaure Magnesia, welche eine kleine schwarze Stelle zeigen sollte, mit Salpetersäure (nöthigenfalls wiederholt) und glüht, bis die Masse rein weiss oder graulich-weiss ist. Es ist jedoch zu betonen, dass auch bei der directen Verkohlung des feuchten Filters sammt Niederschlag nur in seltenen Fällen der geglühte Niederschlag in seiner Beschaffenheit etwas Abnormes zeigen wird.

Erlaubt es die Natur des Niederschlages nicht, denselben entweder für sich allein oder mit dem feuchten Filter im Tiegel zu glühen, so wendet man zweckmässig folgendes Verfahren an, welches das langweilige Abwägen eines bei 100 oder 110° getrockneten Filters und das abermalige Wägen des Filters sammt Niederschlag bis zum constanten Gewicht umgehen lässt.

Man schneidet sich zwei Filter von derselben Stelle des Papieres und möglichst gleichem Durchmesser, legt je eines derselben auf eine Schale der feinen chemischen Wage und schneidet nun so lange mit der Scheere kleine Stückchen von dem jeweils schwereren ab, bis beide Filter vollkommen sich im Gleichgewichte halten. Alsdann filtrirt man den Niederschlag auf das Filter, welches auf der linken Schale[2]) der Wage lag, trocknet dasselbe auf Filtrirpapier vorläufig ab (wie oben beim Trocknen

[1]) Marsh (Journ. of anal. Chem. **3,** 164; Z. anal. Chem. **1890,** 687) findet in seinen Versuchen eine geringe Reduction des schwefelsauren Baryts durch die Filterkohle. Er wendet aber stets zuvor getrocknete Niederschläge an, während direct verbrannte feuchte Niederschläge und Gewährung vollen Luftzutrittes von Anfang an zu denselben ihm jedenfalls andere Resultate gegeben haben würden.

[2]) Da die beiden Balken der Wage nie vollkommen gleich lang sind, so muss man bei beiden Wägungen jedes Filter auf ein und dieselbe Schale legen.

der Niederschläge beschrieben wurde) und stellt die beiden Filter während 1—2½ Stunden (je nach der Natur und Grösse des Niederschlages) in den Dampftrockenschrank.

Die chemische Analyse auf zuvor gewogenem Filter erfreut sich meistens nicht des Zutrauens der Chemiker. Rüdorff[1]) empfiehlt neuerdings folgendes Verfahren, mit welchem er sehr zufriedenstellende Resultate erhält. Ein mit Salz- und Flusssäure ausgewaschenes Filter von Schleicher & Schüll wird in ein cylindrisches Trockengläschen mit eingeschliffener Kappe gebracht. Die von ihm angewandten Gläser haben bis 75 mm Höhe und 34 mm Durchmesser. Das Glas mit dem Filter setzt man in einen vorher auf die gewünschte Temperatur erwärmten Trockenschrank. Zweckmässig benutzt man hierzu die von Dr. R. Muencke zu beziehenden Rüdorff'schen Trockenschränke, bei welchen die Erhitzung mittelst 24 aus einem Schlangenrohr hervorbrechender Gasflämmchen geschieht. Diese Apparate halten die Temperatur bis auf 1° constant, wenigstens während der hellen Tagesstunden. Das Glas mit dem Filter stellt man in, den Deckel auf den Schrank. Nach 30 Minuten nimmt man das Glas aus dem Schrank und setzt sofort den Deckel auf. Das geschlossene Glas bleibt dann 30 Minuten der Abkühlung ohne Anwendung eines Exsiccators überlassen, die letzten 10 Minuten in dem Wagenkasten und dann wird gewogen.

Nachdem der Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen ist, wird derselbe auf dem Trichter in einem Trockenschrank bei 100° getrocknet. Sodann wird das Filter mit dem Niederschlag in das Wiegeglas gebracht und etwa 30 Minuten derselben Temperatur, wie vorher das Filter, ausgesetzt. Das Glas wird aus dem Trockenschrank genommen, sofort mit dem Deckel verschlossen und nach genau 30 Minuten Stehens an der Luft gewogen. Bei Wiederholung der Operation zeigt sich das Gewicht völlig constant.

Die Hauptsache ist, dass man einmal wie allemal genau 30 Minuten, die letzten 10 Minuten im Wagenkasten erkalten lässt und dann das Gewicht bestimmt.

Bei der oft grossen Anzahl gleichzeitig zu trocknender Niederschläge können den grösseren chemischen Fabriken und Untersuchungslaboratorien die gewöhnlich im Handel zu habenden Trockenschränke mit ihrem „Einzellensystem“ (für ein oder einige wenige zu trocknende Filter je ein für sich abgeschlossenes Schränkchen, von welchen der ganze Schrank eine oft mehrere Dutzend betragende Menge enthält) und ihren (namentlich auch in der Höhe) sehr beschränkten Dimensionen nicht genügen. Auf meine Veranlassung und nach meinen Angaben liefert Dr. R. Muencke,

[1]) Z. angew. Chem. **1890,** 633.

Berlin, NW., einen technischen Trockenschrank, der allen billigen Ansprüchen hinsichtlich Menge und Grösse der in ihm Platz findenden zu trocknenden Gegenstände genügen dürfte. Die nähere Beschreibung nebst Abbildung desselben findet sich im dritten Bande dieses Werkes.

Erwähnt sei hier noch, dass der Praktiker den Tiegel, falls nicht eine hygroskopische Substanz vorliegt, nach dem Glühen in der Regel nicht im Exsiccator, sondern auf dem Drahtdreiecke oder einem Marmorblock u. dgl. erkalten lässt und dass ebenso auch das Anfassen des kalten Tiegels mit den sauberen Fingern statt mit der Tiegelzange erfolgen kann.

Zum Reinigen der Platintiegel empfehle ich feinen Sand („Seesand") mit gewöhnlicher conc. roher Salzsäure anzurühren und, nach wiederholtem Abgiessen der überschüssigen Säure, von der mit Säure durchfeuchteten Sandmasse mittelst eines Glaslöffelchens etwas in den zu reinigenden Tiegel zu bringen und denselben damit abzureiben. Die Reinigung vollzieht sich auf diese Weise rasch und die Platinsachen halten sich stets vollkommen blank.

III. Die Ausführung der Fabrikanalysen.

1. Allgemeines.

Keine irgendwie nennenswerthe Fabrik der chemischen Grossindustrie kann heutzutage ohne die eingehendste und unablässigste chemische Controle der Rohmaterialien, des Betriebes und der fertigen Producte bestehen.

Am schärfsten ausgeprägt finden wir diese Controle bei den chemischen Fabriken im engeren Sinne, d. h. solchen Fabriken, welche die wichtigsten anorganischen Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure) und die wichtigsten Salze der Alkalien (Soda, Potasche, Salpeter u. dgl.) fabriciren. Wir gehen desshalb auch bei der folgenden Schilderung im Allgemeinen von den Verhältnissen, wie sie in einer grossen „chemischen" Fabrik herrschen, aus. Die analytische Controle der übrigen Fabriken theilt mit derjenigen der chemischen Fabriken dieselben Principien, nur ist sie mehr oder weniger modificirt oder mit Rücksicht auf die Intensität abgeschwächt.

Die analytische Controle der Fabriken würde niemals ihre heutige Ausdehnung erreicht haben, wenn sie sich nicht in vollem Umfange die grossen Vortheile der Maassanalyse zu Nutzen gemacht hätte. Diese Vortheile beruhen nicht nur in der weit schnelleren Ausführung der Analysen, sondern ebenso sehr auch in der Möglichkeit, der Chemie völlig Unkundige für diese maassanalytischen Bestimmungen abzurichten. Neben den wissenschaftlich gebildeten Chemikern existirt in den chemischen Fabriken

ein Heer sog. Titrirjungen, welche theils in der Fabrik selbst, theils in an das Laboratorium angrenzenden Räumen Titriranalysen auszuführen haben.

2. Die Probenahme.

Eine sehr charakteristische Eigenheit der Fabrikanalysen ist die ihnen fast stets vorausgehende Entnahme einer grösseren Durchschnittsprobe. Man sieht leicht ein, dass, wo man es mit Tausenden von Kilogrammen zu thun hat, die Analyse einer willkürlich herausgegriffenen Handvoll Probe ohne Werth sein muss.

Dessbalb werden auch ganz allgemein von den ankommenden festen und flüssigen Rohmaterialien, sowie von den festen und flüssigen Zwischen- und Endproducten geeignete, mehr oder weniger grosse Durchschnittsproben zur Analyse entnommen.

Es sei hier gleich betont, dass die in den Fabriken übliche Probenahme (namentlich fester Materialien) oft noch sehr zu wünschen übrig lässt. So kann man häufig genug sehen, dass ein grosses Werk, welches vielleicht über ein Dutzend Doppelwaggons Steinkohlen pro Tag erhält und verfeuert, sich an einem bestimmten Tage der Woche oder des Monates von jeder angekommenen Kohlensorte im Schubkarren einige Schaufeln voll von den im Fabrikhofe lagernden, heute vollkommen trockenen, morgen gründlich nass geregneten Haufen in das Laboratorium zur Analyse schaffen lässt. Wie eine rationelle wirklich annähernde Durchschnittsprobe dieser täglichen Kohlensendungen erhalten wird, haben wir im Abschnitte „Brennmaterialien“ besprochen.

Ebenso kann, wenn es sich darum handelt, aus 100 Sack calcinirter Soda eine wirklich annähernde Durchschnittsprobe (absolut genaue erhält man ja niemals!) zu ziehen, die Entnahme einer Probe aus jedem fünften oder gar zehnten Sacke nicht genügen, es muss vielmehr unbedingt eine im Volumen stets annähernd gleiche Probe (am besten mittelst eines Löffels) Sack für Sack entnommen und sämmtliche 100 Einzelproben in dem sie enthaltenden kleinen Probekasten vollkommen durcheinander gemischt werden, worauf man von dieser Mischung eine Probeflasche füllt.

Da aber diese ideale Art der Probenahme, wennschon sie in der Grossindustrie hin und wieder eingeführt ist (Verf. lässt sie beständig für verschiedene Materialien anwenden), im Allgemeinen den Fabriken zu umständlich erscheint, so begnügt man sich meistens damit, aus einem gewissen, nicht zu niedrigen Procentsatz der Säcke, Fässer etc. die Proben zu entnehmen. In unserem Beispiele (100 Sack) halten wir es für eine wirklich halbwegs zuverlässig sein sollende Probenahme angemessen, aus mindestens jedem fünften Sack eine Probe zu ziehen, obwohl wir wissen, dass man es auch in sehr gut geleiteten Werken mit der Probenahme aus

10 Proc. der vorliegenden Säcke, Fässer etc. bewenden lässt. Dass letztere natürlich gänzlich ungenügend werden müsste, wenn die Gesammtzahl der in Betracht kommenden Säcke etc. von 100 beispielsweise auf 40 und 20 heruntergeht, ist klar. Je weniger die absolute Zahl derselben, desto grösser muss selbstverständlich der Procentsatz der der Probenahme unterworfenen sein und ein gewissenhafter Chemiker wird von einer Sendung Rohwaaren in fünf Säcken sicherlich nicht nur einen Sack, sondern wenn möglich alle fünf der Probenahme unterwerfen.

Wir hielten uns bei diesen allgemeinen Bemerkungen über die Probenahme etwas länger auf, da die Nothwendigkeit einer wirklich exacten Probenahme leider noch lange nicht genügend in alle Kreise der chemischen Grossindustrie (von anderen Fabriken ganz zu schweigen!) gedrungen ist. Ein Fabrikant, der wirklich genaue Durchschnittsproben seiner gekauften und verkauften Waare nehmen lässt, weiss nur zu gut, wie oft er mit voller Berechtigung in die Lage kommt, gegen lediglich auf ungenaue oder auch geradezu fahrlässige Probenahme seiner Lieferanten oder Abnehmer sich stützende unrichtige Gehaltsangaben reclamiren zu müssen.

A. Probenahme fester Materialien.

Das Probeholen und Probezerkleinern ist stets Sache der Laboratoriumsjungen. Sind von letzteren mehrere vorhanden, so überträgt man beide Geschäfte am zweckmässigsten ein für alle Mal ein und derselben Person, von deren Gewissenhaftigkeit man vollkommen überzeugt ist. Trotz aller Zuverlässigkeit der ausführenden Person ist es aber ganz entschieden das Beste und Richtigste, wenn der Chemiker selbst bei der Probenahme zugegen oder zuverlässig vertreten ist, besonders wenn dieselbe nur eine einmalige ist, und auch die Zerkleinerung der Probe controlirt.

Dass er bei allen und jeden Probenahmen persönlich mitgehen soll, kann natürlich nicht verlangt werden. Namentlich wird es ihm seine Zeit nicht gestatten, bei sich täglich 8—14 Tage hintereinander wiederholenden Probenahmen einer und derselben Sendung (von Kohlen, Koks, Pyriten Salz etc.) jedesmal zugegen zu sein oder die Einsammlung der oft sehr zahlreichen Durchschnittsproben des Betriebes stets und ganz zu überwachen. Hierfür sind zuverlässige besondere Leute in der Fabrik angestellt. Sie haben — neben anderen Obliegenheiten — die Betriebsproben (siehe weiter unten 4. Die Laboratoriumsanalysen. A. Das Sammeln etc. der Proben) zu sammeln und in das Laboratorium zu tragen.

Auch bei der Probenahme der Endproducte kann der Chemiker unmöglich immer zugegen sein. Dieselbe erfolgt im Verpackungsraume und zwar meist derart, dass von jedem gefüllten Fass, Sack u. dgl. (oder bei einer grösseren Zahl von jedem fünften, zehnten, zwanzigsten u. s. w.)

eine Probe in eine daneben stehende Kiste von dem Verwieger, Verpacker und dgl. geworfen wird. Der Inhalt dieser Kiste wird alsdann tüchtig durcheinander gemischt und hiervon die endgültige Durchschnittsprobe genommen. Besser ist es jedenfalls, dieses Geschäft der Probenahme von dem Amte des Verwiegers oder der Verpacker zu trennen und einem dem Laboratorium direct unterstellten Arbeiter, der sich hiermit ausschliesslich zu beschäftigen hat, zu übertragen.

Die Proben werden häufig in kleinen hölzernen Probekisten von etwa 20 l Inhalt geholt und von diesen in eine grosse Probekiste (Inhalt etwa 100 l) jeweils geschüttet. Im Corridor des Laboratoriumsgebäudes stehen dann diese kleinen und grossen Probekisten mit passenden Aufschriften versehen in oft langen Reihen neben- und übereinander.

Um ein anschauliches Bild der in grossen chemischen Fabriken üblichen Probenahme zu geben, wollen wir den Analytiker mit seinem „Probejungen“ auf seinem täglichen „Probeholen“ begleiten.

Die Rohmaterialien werden durch einen bis in's Innere der Fabrikräume führenden Schienenweg tagtäglich zugeführt. Keine grössere chemische Fabrik — es sei denn gerade, dass sie an einem bedeutenderen Flusse oder Kanal[1]) liege — kann heutzutage ohne unmittelbaren Anschluss an die Eisenbahn existiren. Desshalb findet man oft eine eine Stunde lange von der Fabrik hergestellte Zweigbahn bis zur nächsten Eisenbahnstation. Ist der Güterverkehr ein sehr bedeutender, so besitzt die Fabrik zuweilen selbst ihr eigenes Material an Locomotiven und Waggons, sowie ihr eigenes Zugpersonal.

Die Ankunft der Eisenbahnzüge in der Fabrik wird von dem Hofaufseher dem Vorstand des chemischen Laboratoriums gemeldet und zugleich die Richtung bezeichnet, in welcher die einzelnen Waggons mit Rohmaterialien stehen. Letzteres ist bei grossen Fabriken zur Vermeidung unnöthigen Suchens durchaus nicht überflüssig.

Der Chemiker resp. sein analytischer Gehülfe geht nach erfolgter Meldung des Hofaufsehers möglichst sofort mit dem „Probejungen“ zum

---

[1]) In Frankreich, Belgien und Holland, welche Länder bekanntlich ausgedehnte Canalnetze besitzen, spielt der Transport auf dem Wasserwege eine viel grössere Rolle als bei uns. Dass auch die deutschen Fabriken dieses billigste aller Beförderungsmittel vorziehen, wenn Gelegenheit hierzu gegeben ist und kein triftiger Grund (wie allzugrosse Zeitversäumniss, schwierigere Verladung, grosse Empfindlichkeit der Waare gegen Havarie etc.) dagegen spricht, versteht sich von selbst. So beziehen beispielsweise die chemischen Fabriken der Rheingegend, welche dicht am Rhein oder an dessen schiffbaren Nebenflüssen liegen, die spanischen Kiese auf dem See- und Wasserwege. In ähnlicher Weise beziehen am Rhein oder dessen Nebenflüssen liegende Fabriken auf dem Wasserwege das von der Umgebung Heilbronn's kommende Steinsalz etc.

Nehmen der Probe. Der Probejunge führt eine resp. einige der erwähnten kleineren Kisten oder statt dessen einen Schubkarren u. dgl. nebst einer Schaufel mit sich. An Stelle letzterer tritt zuweilen der Probestecher (siehe unten) oder ein Hammer.

Ist das betreffende Material direct in die Waggons geladen, so steigt der Probejunge behufs Probenahme entweder auf den Waggon oder er nimmt die Probe von der ausgeladenen (im Hof- oder Lagerraume liegenden) Masse. Ist das Material dagegen in Fässern oder Säcken verpackt, so öffnet man dieselben und nimmt von jedem, resp. jedem fünften oder zehnten, zwanzigsten u. s. w. Fass oder Sack eine kleine Probe.

Fig. 7.

Der Probestecher (Fig. 7) ist ein langer, innen hohler und an einer Seite durch eine Längsspalte offener Bohrer aus starkem Eisenblech, welcher oben mit einem Handgriff versehen ist und unten in eine scharfe Spitze ausgeschmiedet ist.

Die Anwendung des Probestechers ermöglicht es, dass man durch die ganze Schicht der Substanz hindurch aus jeder Höhenlage eine Probe nehmen kann. Nimmt man die Probe von Säcken oder Fässern, so sticht man nur einmal in den betreffenden Sack oder das betreffende Fass. Hat man dagegen von einem im Magazine u. s. w. lagernden grossen Haufen eine Probe zu nehmen, so muss man natürlich den Probestecher an verschiedenen Stellen (je nach der Grösse des Haufens etwa 6—12 Mal) einsenken.

In den Rohzuckerfabriken ist der Probestecher vielfach gebräuchlich.

In dieser gewöhnlichen Form hat der Probestecher verschiedene Mängel. Will man beispielsweise mit ihm Zucker-Proben entnehmen, so mag diese Stecherconstruction zwar für gewöhnliches erstes Product und selbst auch für gut abgeschleuderte Nachproducte vollauf genügen, dagegen dürften feuchte, syrupöse Rohzucker, mit diesem Stecher bemustert, oft kein verlässliches Durchschnittsmuster geben, da gerade am untersten Theile des Stechers die Zuckersäule beim Herausziehen desselben reissen wird. Nun aber kann dies gerade, je nachdem der Sack aufgestellt wird oder liegt, der feuchteste, syrupreichste oder aber auch der best abgezogene Theil des Sackinhaltes sein. Bei der Probenahme von Sand- und Krystallzucker aber wird oft gar kein Zucker im Stecher bleiben.

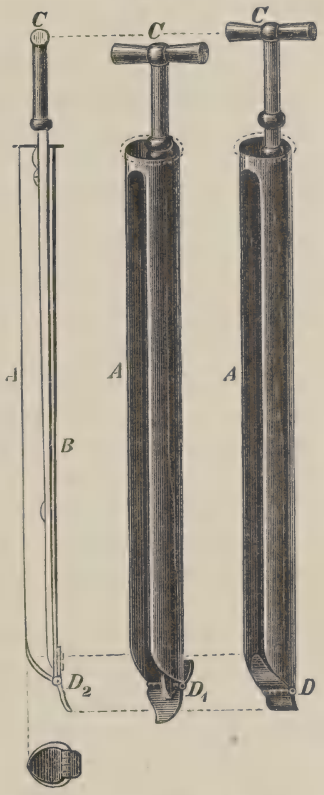
Zur Vermeidung dieser Uebelstände hat Gawalowski[1]) einen Probestecher construirt, den wir aus längerem eigenen Gebrauche bestens empfehlen können.

---

[1]) Oest. Z. Zuckerind. 1888, Heft V.

Dieser Probestecher besteht aus einer Metallrinne *A*, welche bei *B* eine Metallführung passend eingelöthet hat, in welcher ein stählerner, vierkantiger oder dreikantiger Stab gleitet, der oben in eine Handhabe (*C*) endigt. Die Klappe am unteren Theile der Stechrinne ist mittelst eines Gelenkbandes (Charniers) derart beweglich, dass selbe bei Stellung II dem Zucker etc. den Eintritt von unten nach oben in *A* gestattet, dagegen bei Stellung III das Herausfallen des gestochenen Zuckermusters aus *A* verhindert. Schiebt man den Stecher in die Zuckermasse etc., so gleitet der Stab *C* derart nach abwärts, dass durch diesen die Klappe in der Lage II fixirt wird. Zieht man sodann den Stecher heraus, so desarretirt der Stab *C* die Klappe und diese schliesst sich in Folge des daran aussen befindlichen Ansatzes, auf welchen die Zuckermasse etc. des Sackes drückt.

Fig. 8.



Der Gawalowski'sche Stecher functionirt automatisch und kann man demnach schnell und sicher, nur mit einem Handgriff, Proben aus den Collis entnehmen. Derartige, aus Kupfer oder auch aus beliebigem anderem passenden Metall elegant hergestellte Stecher sind sammt zugehörigem schwarzen Futteral von Franz Indra, Brünn zu beziehen.

Angenommen nun, man habe die weiter zu bearbeitende endgültige Durchschnittsprobe vor sich, so kann man je nach der Natur des Materials vier Fälle unterscheiden.

1. Die Probe ist ein feines Pulver, welches weiterer Zerkleinerung behufs Vornahme der Analyse nicht mehr bedarf (calc. Soda, Potasche, der gemahlene Kalkstein der Leblanc'schen Sodafabriken, viele Farben u. s. w.)

2. Die Probe ist pulverförmig, wobei jedoch feineres Pulver mit gröberem und mit Knollen abwechselt (Guano, Superphosphat, Chilisalpeter, Steinsalz u. s. w.). In diesem Falle schüttet man die Durchschnittsprobe auf einen grossen Bogen Packpapier, breitet dieselbe gleichmässig in dünner Schicht über das Papier aus und zerdrückt mit einem Porzellanpistill die Knollen und gröberen Theile. Alsdann schichtet man die ganze Probe zu einem Haufen zusammen, arbeitet denselben tüchtig mit beiden

Händen durch und breitet ihn abermals zu einer gleichmässigen Schicht über das ganze Papier aus. Nachdem diese Operation wiederholt wurde, nimmt man die Durchschnittsprobe.

3. Die Probe besteht aus Stücken oder aus hartem Pulver, welche beide einer vorherigen eigentlichen Zerkleinerung bedürfen. Ein Beispiel für den ersten Fall sind die Steinkohlen und Koks, ein Beispiel für den letzteren ist das Sulfat (schwefelsaure Natron) der Leblanc'schen Sodafabriken. Die Kohlen und Koks werden im eisernen Mörser zerstossen, das Sulfat in einer auf dem Princip der Kaffeemühlen beruhenden Zerkleinerungsmaschine gemahlen oder ebenfalls im grossen eisernen Mörser feingestossen.

4. Die Probe ist steinförmig oder besteht aus Metallverbindungen. Beispiele: Kalkstein, Eisenerze, Roheisen, Stahl, Bronce. In diesem Falle muss meist eine ganz systematische Zerkleinerung vorgenommen werden.

Von grösseren Steinen schlägt man mit einem Hammer kleine Stücke ab, welche im eisernen Mörser zerstossen werden. Das erhaltene Pulver wird durch ein Sieb oder grosses Drahtnetz getrieben und das auf dem Siebe Bleibende von Neuem gepulvert und gesiebt, bis Alles durch die Maschen gegangen ist. In ähnlicher Weise verfährt man bei Roheisen, Stahl u. s. w.

Erwähnt sei hier noch, dass man oft auch (namentlich bei Erzanalysen) die Probe des im eisernen Mörser zerstossenen Pulvers dadurch nimmt, dass man letzteres kreisförmig ausbreitet und mit dem Stiele eines Hornlöffels dasselbe kreuzförmig durchschneidet, wodurch vier Quadranten entstehen. Einen Quadranten füllt man in die Probeflaschen. Zuweilen wiederholt man diese Probenahme eines Quadranten ein oder zweimal.

Manchmal nimmt man die Probe in der Weise, dass man in das ausgebreitete feine Pulver mit dem Stiele eines Löffels eine Reihe paralleler Linien zieht, welche von ebensoviel Parallelen senkrecht durchschnitten werden. An jedem Schnittpunkte wird eine kleine Probe entnommen. Diese Art der Probenahme wendet man nur dann an, wenn es sich darum handelt, aus mehreren Kilo Substanz eine grössere Durchschnittsprobe von einigen hundert Grammen zu nehmen.

B. Die Probenahme flüssiger Materialien.

Die flüssigen Rohmaterialien werden in grossen (25—50 l haltenden) Korbflaschen, in hölzernen oder eisernen Fässern oder in eigens eingerichteten Waggons (Cisterne-Waggons) versendet. Ausnahmsweise können natürlich auch andere Verpackungsarten vorkommen.

Man nimmt die Proben flüssiger Rohmaterialien und Endproducte einfach auf diese Weise, dass man aus etwa dem fünften, zehnten oder zwan-

zigsten Gefässe eine genügende Menge herausnimmt und hieraus durch Vermischen eine Durchschnittsprobe herstellt. Werden flüssige Rohmaterialien aus Fässern in Reservoirs entleert, so benutzt man häufig ein kleines Probefläschchen (Fig. 9), welches man an einem eisernen Drahte unter die Fassöffnung hält. Die jeweils gewonnene Probe wird in eine daneben stehende grosse Flasche entleert und letztere schliesslich in's Laboratorium gebracht.

Hat man es mit Flüssigkeiten zu thun, welche in ihren verschiedenen Horizontalebenen eine oft merklich von einander abweichende Zusammensetzung haben, so nimmt man die Probe mit einem langen Glasrohr von etwa 20 mm innerem Durchmesser, welches man in die Flüssigkeit senkrecht hineintaucht. Indem man die obere Oeffnung mit dem Daumen verschliesst und alsdann das Rohr wieder herauszieht, erhält man eine Durchschnittsprobe von jeder Höhe der Flüssigkeit. Das Glasrohr entspricht also dem für feste Materialien verwendeten Probestecher.

Fig. 9.

Hat man aus einer sehr grossen Menge Flüssigkeit die Probe zu nehmen (z. B. aus einem 10—15 000 Kilo fassenden Cisternewaggon oder aus einem 100—200 000 Kilo fassenden grossen Sammelreservoir), so muss man die Probenahme mit dem Glasrohre resp. mit einem langen eisernen, unten mit einer Klappe versehenen Rohr mehrere Mal wiederholen.

Gawalowski[1]) hat auch für flüssige und halbflüssige Substanzen einen zweckmässigen Probestecher construirt. Derselbe besteht aus zwei in einanderliegenden eisernen, unten geschlossenen Cylindern, die je mit einem ziemlich breiten Längsschlitz versehen sind und durch einen Bajonetteverschluss in einer solchen Verbindung mit einander stehen, dass man durch eine einfache Drehung die beiden Längsschlitze zur Coincidenz bringen, oder umgekehrt einen nach aussen hermetisch abgeschlossenen Hohlcylinder aus ihnen bilden kann. Das Instrument, welches lang genug ist, um sämmtliche Schichten eines grossen Fasses durchdringen zu können, und oben mit einem Griff versehen ist, wird geschlossen eingeführt und dann in der Flüssigkeit geöffnet, wobei gleichmässig aus allen Höhen-

[1]) Oest. Chem. u. Techn. Z. **6**, 197.

schichten Flüssigkeit eindringt. Nun schliesst man den Cylinder, zieht ihn heraus und entleert ihn zunächst in ein flaches Gefäss.

Was die Probenahme der flüssigen Zwischenproducte des Betriebes betrifft, so sind an den betreffenden Apparaten Hähne oder Ventile angebracht. Durch Oeffnen derselben kann man sich jederzeit und pro Tag beliebig oft Proben holen.

Will man jedoch eine Durchschnittsprobe haben, welche aus einer unendlichen Summe fortwährend ohne Unterlass genommener Einzelproben besteht, so wendet man die sogen. Tropfflaschen an. Es sind dies grosse circa 50 Liter haltende Korbflaschen, in welche die betr. Flüssigkeit ununterbrochen tropfenweise einfliesst. Den Zufluss regulirt man mittelst eines Ventiles und das tropfenweise Zufliessen wird dadurch bewerkstelligt, dass man mittelst Kautschukschlauchverbindung ein Glasrohr einschaltet, welches an seinem oberen Ende innen einen schmalen Kautschukring trägt, in welchem ein kleines zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen steckt.

Gute Durchschnittsproben von Abflusswässern u. dgl. erhält man durch Anwendung eines in der betreffenden Flüssigkeit sich drehenden Wasserrades, welches ununterbrochen kleine Proben der Flüssigkeit einem Reservoir, welchem die Durchschnittsprobe entnommen wird, zuführt.

Erwähnt sei hier noch, dass man stark concentrirte Flüssigkeiten, bei welchen etwaige Fehler beim Abmessen schon sehr in's Gewicht fallen, nicht direct zu der Analyse verwendet, sondern dass man sie auf ein gewisses Volumen zuerst verdünnt (z. B. 1, 10 oder 20 ccm zu 100, 200, 500 oder 1000 ccm) und von dieser verdünnten Flüssigkeit einen aliquoten Theil nimmt.

Oder man bedient sich einer höchst genauen Pipette, z. B. einer 1 ccm-Pipette, welche in $^1/_{100}$ ccm eingetheilt ist.

C. Die Probenahme der Gase.

Es kann sich hier nur um Betriebsproducte handeln, da in Fabriken weder gasförmige Rohmaterialien empfangen, noch gasförmige Endproducte verschickt werden[1]).

Die Probenahme der von Dampfkesselfeuerungen herrührenden Rauchgase, der Generator-, Hochofen- und Cupolofengase, der Saturationsgase und sonstiger Betriebsofengase (z. B. von Rohsodaschmelzöfen, Ultramarinbrennöfen u. s. w.) wird im Abschnitte „technische Gasanalyse“ gemeinschaftlich besprochen.

[1]) Die Kohlengasfabriken liefern allerdings (auf dem Wege von Rohrleitungen) ihren Consumenten ein gasförmiges Product. Die Probenahme des Steinkohlengases siehe bei „Gasfabrikation“.

3. Die Fabriktitrirjungen und ihre Functionen.

Viele Fabrikationen erfordern eine beständige analytische Controle des Betriebes in den eigentlichen Fabrikräumen selbst. Es sind zu diesem Zwecke an geeigneten Plätzen in der Nähe der zu controlirenden Apparate Experimentirtische aufgestellt mit den nothwendigsten chemischen Utensilien, wie einer oder zwei Büretten, einer oder einigen Pipetten, einem Thermometer[1]), Glasstäben, Lackmustinctur und Lackmuspapier, Methylorangelösung, einer Normallösung, destillirtem Wasser, Trichter, Scheere, einem oder zwei Bechergläsern, einer oder zwei Porzellantassen, Dreifüssen und Bunsen'schen Brennern ausgestattet. Oefters findet man auch zwei kleine Reservoire, welche die Normallösung[2]) und mit Lackmustinctur bereits gefärbtes Wasser[3]) enthalten, neben dem Experimentirtisch aufgehängt. Dies ist das Reich der Fabriktitrirjungen!

Fabriken mit continuirlichem Betriebe müssen sich selbstverständlich je zwei Jungen für ein und dieselbe „Controlstation" halten. Dieselben lösen sich gleich allen übrigen Fabrikarbeitern Morgens und Abends 6 Uhr und jede Woche in der Tag- und Nachtschicht ab. Neben den Experimentirtischen sind die Tafeln angebracht, auf welche der Titrirjunge seine Zahlenresultate notirt. Die Prüfungen werden je nach der Grösse der Fabrik und Art der Fabrikation etwa alle 10, 15, 30, 45 Minuten oder jede Stunde wiederholt. Dauerte die Pause zwischen zwei Prüfungen derselben Probe länger als 1—2 Stunden, so wäre es unnütz, in der Fabrik selbst Titrirjungen aufzustellen. Man könnte diese Arbeit dann weit richtiger den Laboratoriumstitrirjungen übertragen.

Welches sind nun die Obliegenheiten der Fabriktitrirjungen? Selbstverständlich können irgendwie eingehendere titrimetrische Versuche nicht in Betracht kommen. Es sind vielmehr höchst einfache und schnell ausführbare und titrimetrische Prüfungen, welche hier in der Fabrik mitten unter dem Getöse der Maschinen und unter dem Gedränge der ab- und zugehenden Arbeiter ausgeführt werden.

Nichts desto weniger sind diese analytischen Prüfungen von grosser

---

[1]) In Fabriken benutzt man zum Messen der Temperatur der im Betriebe rezeugten Flüssigkeiten Thermometer mit Holzzwinge oder auf einem Holzbrette befestigt und deren Kugeln durch ein Metallgitter geschützt sind. Die Scala ist auf dem Brett eingeschnitten. Ein solches Thermometer kostet 80 Pf. — 1 M.

[2]) Schwefelsäure hebt man in mit Blei ausgefütterten Holz-Behältern auf.

[3]) Man verwendet für die Fabrikversuche (und auch für viele Versuche der Laboratoriumsjungen) häufig gewöhnliches Wasser, falls dies ohne Schaden für die Genauigkeit der betreffenden analytischen Prüfung zulässig ist. Um den Kalk desselben zu neutralisiren, setzt man vor Beginn des Versuches so lange titrirte Schwefelsäure hinzu, bis empfindliches Lackmuspapier eben schwach geröthet wird.

Wichtigkeit, weil sie es ermöglichen, das werdende chemische Product auf allen seinen Wegen unausgesetzt zu verfolgen. Wo irgend eine Unregelmässigkeit in der Fabrikation entstanden ist oder zu entstehen droht, wird sie mit Hülfe dieser Prüfungen alsbald entdeckt. Die stumme, aber beredte Sprache der Zahlen, welche der Titrirjunge auf die Tafel schreibt, sind dem vorübergehenden Vorarbeiter, Aufseher, Betriebsführer oder Analytiker ein Warnungssignal und augenblicklich kann in den Gang der Fabrikation durch passende Abänderungen helfend eingegriffen werden.

Wie man also sieht, ist die analytische Controle in den Fabrikräumen selbst von ganz ausserordentlicher Bedeutung. Die Jungen, welchen diese Controle obliegt, haben in grossen Fabriken wenig Zeit zu stiller Beschaulichkeit. Da ist ein ewiges geschäftiges Hin- und Hereilen, Treppauf- und Treppabspringen zu den verschiedenen Apparaten, Oefen und Plätzen, wo sie ihre Proben zu holen resp. in Empfang zu nehmen haben. In Eile werden die auf dem Tische angesammelten Proben geprüft und von Neuem beginnt die Jagd nach neuen Proben. Wenn wir noch hinzufügen, dass diesen 14—18jährigen Jungen häufig auch noch die Ueberwachung und Handhabung dieser und jener Betriebs-Apparate oder das Sammeln von Durchschnittsproben der Zwischenproducte des Betriebes für das Laboratorium obliegt, so wird man gerne zugeben, dass ihre Arbeit nicht ohne Bedeutung, aber auch nicht ohne Strapazen ist. Muss doch dieser Dienst ebenso pünktlich am heissen Sommertage erfüllt werden, wann die Glut der Sonne sich mit der strahlenden Hitze der Apparate und Feuerungen vereinigt, als auch in kalten Winternächten, wann der eisige Wind durch die Fensterluken pfeift und die Flamme des Bunsen'schen Brenners auf dem Experimentirtisch in ihrer Existenz bedroht.

4. Laboratoriumsanalysen.

A. Das Sammeln, Auswechseln und Aufbewahren der Proben.

In Fabriken mit continuirlichem Betriebe hat man sich für jedes im Laboratorium unter analytischer Controle stehende Betriebsproduct drei Flaschen zu halten, wovon eine für die Nachtschicht und zwei für die Tagschicht bestimmt sind.

Das Sammeln der Proben in der Fabrik erfolgt in der Regel durch einen hierfür besonders angestellten Arbeiter, welcher in der Regel ausserdem noch andere Functionen zu verrichten hat. Dieser Arbeiter holt Morgens nach 6 Uhr in den Fabrikräumen die an den verschiedenen Plätzen zerstreuten Nachtprobeflaschen resp. er hat auch dieselben zu füllen, wenn dies nicht schon geschehen ist. Sämmtliche Flaschen werden in den hölzernen „Probekasten" gestellt, welcher eine grosse Anzahl einzelner

Fächer enthält, und in das Laboratorium getragen. Nehmen wir an, es sei am 6. December Morgens 7 Uhr. Die Laboratoriumsjungen beginnen nun die soeben gebrachten Nachtproben vom 5. auf den 6. December, sowie die am 5. December Abends vor 6 Uhr gebrachten Tagproben des 5. December zu untersuchen. Abends holt der Probesammler wieder die Morgens gebrachten Nachtproben und die vor 24 Stunden gebrachten Tagproben, während er gleichzeitig die Tagproben vom 6. December bringt.

Diese Proben werden zweckmässig auf einem mehrere Fächer enthaltenden Flaschengestell aufbewahrt. Es werden also über Nacht nur die Abends gebrachten Tagproben, des folgenden Tages dagegen ausserdem noch die Morgens gebrachten Nachtproben auf dem Flaschengestelle stehen.

Die hier geschilderte Art der Probenahme hat den Uebelstand, dass man die Zahlen für die Tagesproben meistens erst volle 24 Stunden später erhält, wodurch in vielen Fällen ein rechtzeitiges corrigirendes Eingreifen in den Betrieb unmöglich gemacht wird. Man kann desshalb die Eintheilung auch so machen, dass man die Tagesproben nur von 6 Uhr Morgens bis etwa 2 Uhr Nachmittags und die Nachtproben von da ab bis den anderen Morgen 6 Uhr nehmen lässt. Man erhält dann Mittags die Resultate der letzten Nacht und Abends die Zahlen desselben Tages. Freilich hat auch diese Art der Probenahme ihre Schattenseite, indem beinahe die Hälfte des Tages zur Nacht gerechnet wird und man desshalb die Nachmittags im Betriebe vorfallenden Unregelmässigkeiten weniger leicht controliren und auf ihre Urheber zurückführen kann.

Diese Schichtproben sind demnach Eintagsfliegen. Ihre Existenz hört nach 12 resp. nach 24 Stunden auf. Anders dagegen verhält es sich mit den Proben, welche die Untersuchung der Rohmaterialien und der Endproducte betreffen. Dieselben werden meist mit Sorgfalt einen oder einige Monate (nicht selten versiegelt) aufbewahrt, damit die Fabrik auf Grund dieser Proben ihre Rechte als Käufer oder Verkäufer geltend machen kann. Tag der Probenahme, Name des Verkäufers resp. Käufers, gefundener Procentgehalt des oder der maassgebenden Bestandtheile, Gewicht und Art der Verpackung (Säcke, Fässer) und Nummer werden auf den Etiketten, sowie in ein besonderes Büchelchen (siehe später bei „Eintragen der Analysenresultate“) aufgeschrieben.

B. Die Analysen der Laboratoriumstitrirjungen.

Diese analytischen Prüfungen dienen — ebenso wie diejenigen der Fabriktitrirjungen — fast durchweg der Controle des Betriebes. Sie unterscheiden sich jedoch dadurch von den im eigentlichen Fabrikraume aus-

geführten Prüfungen (S. 31), dass sie nicht zur Controle des augenblicklichen Standes der Fabrikation dienen, sondern dass sie einen 12 stündigen oder überhaupt mehrstündigen Durchschnitt repräsentiren.

Wie diese 12 stündigen Durchschnittsproben gesammelt und in's Laboratorium gebracht werden, ist in den vorhergehenden Abschnitten bereits erörtert worden. Hinzuzufügen ist hier nur noch, dass es sich sehr empfiehlt, ausser diesen Durchschnittsproben auch selbst noch welche von einem Laboratoriumsjungen in der Fabrik zuweilen holen und untersuchen zu lassen. Man macht sich auf diese Weise unabhängig von allen jenen Zufälligkeiten, welche die richtige Probenahme in der Fabrik vereiteln. Von diesen Zufälligkeiten erwähnen wir hier neben dem Verdorbengehen der in der Probekiste liegenden Probe[1]) durch hineingelangende Unreinigkeiten (wie z. B. durch Wasser beim Putzen von Apparaten), hauptsächlich das unpünktliche Probenehmen — sei es nun, dass Vergesslichkeit, mangelhafte Instruction oder Bequemlichkeit im Spiele ist.

Die Laboratoriumsjungen schreiben die von ihnen gefundenen Zahlen auf besondere Tafeln, welche nach Fertigstellung in das Büreau des Analytikers, resp. seines Gehülfen[2]) gebracht werden. Dieser trägt sie in seine Bücher ein. (Siehe den Abschnitt „Eintragen der Analysenresultate".)

Abnorme Zahlen werden sofort nach Empfang auf besonderen Bulletins, von welchen sich das Laboratorium ein Duplikat in einem besonderen Hefte aufbewahrt, dem betreffenden Betriebsführer zugestellt.

Was die Zahl der Laboratoriumstitrirjungen betrifft, so schwankt dieselbe natürlich ganz nach der Grösse der Fabrik und nach der Art der Fabrikation. Viele Fabriken kommen schon mit einem oder zwei Laboratoriumsjungen aus, andere haben deren ein ganzes Dutzend und weit darüber.

Hat man mehrere Titrirjungen im Laboratorium, so theilt man die von ihnen zu erfüllenden täglichen Obliegenheiten systematisch ein. Man giebt dem dienstältesten Jungen die Oberaufsicht über seine Kameraden und zugleich die Verantwortlichkeit für sein Laboratorium. Ausserdem überträgt man ihm die schwierigeren Prüfungen. Einen anderen Jungen (gewöhnlich den jüngsten) bestimmt man zum Holen und Zerkleinern der

---

[1]) Um gegen derartige Eventualitäten geschützt zu sein, empfiehlt es sich sehr, sämmtliche in den Fabrikräumen stehende Probekisten mit einem verschliessbaren Deckel zu versehen und die sonstigen zur Ansammlung der Durchschnittsproben dienenden Flaschen u. s. w. in einem verschliessbaren in der Fabrik stehenden Schrank unterzubringen. Man sichert sich auf diese Weise am besten gegen von den Aufsehern, Vorarbeitern etc. sonst wohl unternommene „Correctionsversuche" an den Durchschnittsproben.

[2]) Grosse Fabriken halten sich zuweilen einen besonderen zum Laboratorium gehörigen Commis, dem lediglich die Eintragungen der erhaltenen zahlreichen analytischen Betriebsresultate obliegt.

Proben und zum Reinhalten der Laboratoriumsräume. In dieser Weise hat jeder Junge Tag für Tag seine bestimmte Beschäftigung.

Bemerkt sei hier noch, dass die in wohlgeleiteten chemischen Fabriken täglich oder fast täglich vorgenommenen Gasanalysen, soweit sie sich auf die Ermittelung von Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd mittelst der Apparate von Bunte oder Orsat beziehen, ebenfalls von den Titrirjungen des Laboratoriums oder der Fabrik ausgeführt werden.

C. Die Analysen und Obliegenheiten des Laboratoriums-Chemikers.

Trotz der massenhaften analytischen Prüfungen der Titrirjungen — dieselben belaufen sich in grossen chemischen Fabriken oft auf Hunderte täglich — bleibt für den Analytiker noch Arbeit genug. Seine Sache ist es vor allen Dingen, die ankommenden Rohmaterialien und die die Fabrik verlassenden fertigen Producte, soweit sie nicht einfache, stündlich oder täglich sich wiederholende Titrationen (wie der calcin. Soda u. dgl.) betreffen, theils auf ihre maassgebenden Bestandtheile, theils auf schädliche Verunreinigungen zu prüfen.

Diese Analysen müssen mit grösster Sorgfalt gemacht werden. Es handelt sich stets um Tausende von Kilos, und eine relativ unbedeutende Analysendifferenz kann desshalb bei werthvolleren Materialien schon Hunderte von Mark ausmachen.

Nicht genug kann desshalb dem jungen Chemiker anempfohlen werden, sich auf der Hochschule die nöthige Sicherheit in quantitativen Analysen anzueignen. Er mache es sich dort zum obersten Grundsatze, niemals eine neue quantitative Uebungsanalyse zu beginnen, bevor er mit seiner letzten vollkommen befriedigende Resultate erzielt hat. Es ist ja richtig, dass bei gutem Willen auch ein in Analysen noch wenig Geübter in der Praxis ein gewandter Analytiker werden kann, allein es ist desshalb doch der heutige Zustand, welcher die Laboratorien der Fabriken, Versuchsstationen und Handelslaboratorien die analytische Ausbildung der Chemiker zum grossen Theil erst übernehmen lässt, bedauerlich. Etwas weniger organische Arbeiten und dafür mehr Analysen, vor allem aber fleissiger Besuch des Laboratoriums wäre das einfache Heilmittel. Jedenfalls ist es für den jungen Chemiker nicht gerade angenehm, trotz detaillirter organischer Kenntnisse eine geringere Uebung in analytischen Prüfungen zu besitzen als seine Laboratoriumsjungen. Desshalb rathen wir nochmals dringend, sich schon auf der Hochschule in den gewöhnlicheren maass- und gewichtsanalytischen Bestimmungen völlig sattelfest zu machen.

Neben der Prüfung der Rohmaterialien und Endproducte liegt es dem Analytiker aber auch ob, den Betrieb unausgesetzt zu controliren.

Hierzu reichen die zahlreichsten Prüfungen der Titrirjungen an und für sich nicht aus. Denn diese Prüfungen haben ja nur den Zweck, Abnormitäten in der Fabrikation sofort aufzudecken und die „analytischen Fabrikations-Curven“ zu geben, indem sie das tägliche Fallen und Steigen der betreffenden Analysenzahlen verfolgen lassen. Sache des Chemikers bleibt es aber stets, der Ursache solcher Abnormitäten durch sofort anzustellende Untersuchungen nachzuspüren.

Ebenso sind seine Prüfungen der Rohmaterialien und fertigen Producte sehr häufig der Anstoss zu Untersuchungen von Betriebsproducten. Wenn beispielsweise ein Endproduct von einem schädlichen Bestandtheil 1 Proc. statt der gewöhnlichen $^1/_4$ oder $^1/_2$ Proc. enthält, so wird dies dem gewissenhaften Analytiker eine unabweisbare Aufforderung zur Prüfung aller etwa in Betracht kommenden Zwischen- und Rohproducte sein. Er wird ferner auf's Sorgfältigste die einzelnen Manipulationen im Betriebe prüfen, bis er im Stande ist zu sagen, „die beobachtete Abnormität rührt von diesem oder jenem Material, resp. von dieser oder jener falschen Manipulation her“.

Ausserdem aber darf kein gewissenhafter Analytiker versäumen, die Arbeiten seiner Titrirjungen und Probensammler regelrecht zu überwachen und zu controliren. Denn als Vorstand des Fabriklaboratoriums ist er für die analytischen Prüfungen seiner Titrirjungen, für die richtige Probenahme der zu analysirenden Materialien und für die rechtzeitige Fertigstellung der Analysen verantwortlich. Er darf sich desshalb keineswegs auf den guten Willen der Arbeiter verlassen, sondern er muss es verstehen, eine derartige Controle auszuüben, dass Niemand es wagt, ihn zu täuschen.

Zu diesem Zwecke prüft er in gewissen Zwischenräumen die Richtigkeit der von den Jungen hergestellten titrirten Lösungen, wiederholt titrimetrische Prüfungen, deren Resultate von den Jungen bereits auf die Tafel geschrieben wurden, giebt ihnen von Zeit zu Zeit Analysen, welche er bereits selbst ausführte, vergewissert sich, dass die von den Fabriktitrirjungen in genau bestimmten Zwischenräumen anzustellenden Prüfungen streng nach Vorschrift ausgeführt werden u. s. w. Namentlich muss sich der Chemiker daran gewöhnen, diese Prüfungen ohne irgend welche Scheu, fremdes Ehrgefühl zu verletzen, vorzunehmen. Er denke nicht etwa, dass eine solche Controle einem Arbeiter gegenüber, welcher vielleicht 10 Jahre Tag für Tag dieselben Titrirbestimmungen macht, unnöthig sei und von diesem als Beleidigung aufgefasst werde. Ebensowenig, als ein Cassenbeamter sich durch die Cassenrevisionen verletzt fühlt, darf sich ein solcher Arbeiter in seiner Würde gekränkt fühlen.

Die Fabriktitrirjungen, welche meist nicht direct unter dem Vorstand des Laboratoriums, sondern unter dem Betriebsführer und unter der speciellen Aufsicht der Aufseher stehen, betrachten den Analytiker weit

weniger als ihren Herrn und Gebieter und sind desshalb von diesem noch schärfer als die Laboratoriumsjungen zu controliren.

Eine der ersten Tugenden eines Fabrikanalytikers ist Pünktlichkeit. Viele seiner Untersuchungen verlieren für den Betriebsleiter bedeutend oder ganz an Werth und Interesse, wenn sie nicht sofort ausgeführt werden. Was kann die sorgfältigste Untersuchung eines Rohmateriales nützen, wenn dieselbe nachträglich, nachdem dasselbe schon bezahlt, vollendet ist und hiermit eine Reclamation über ungenügenden Gehalt an dem maassgebenden Bestandtheil oder über zu hohen Gehalt an schädlichen Bestandtheilen werthlos ist? Was nützt dem Betriebsführer die Mittheilung, dass dieses oder jenes Betriebsproduct eine ganz abnorme Zusammensetzung zeige, wenn ein oder zwei Tage darüber hingegangen und auf diese Weise mehr oder weniger hohe Geldopfer unvermeidlich geworden sind. Was nützt endlich die Mittheilung des Analytikers, dass dieses oder jenes Endproduct einen niedrigeren Gehalt, als garantirt wurde, zeige, wenn dieses Product schon längst seinem Bestimmungsort zueilt? Man sieht ein, dass der Analytiker, welcher in solchen Fällen heute mit seiner Analyse der Fabrik einen grossen Dienst leisten kann, morgen oder übermorgen sich hiermit nur überflüssig, wenn nicht lächerlich macht.

Die dem augenblicklichen praktischen Bedürfnisse der Fabrik entspringenden Analysen können und sollen dem Chemiker den Anlass geben zu eingehenderen, mehr wissenschaftlichen Untersuchungen. Aber auch hier zersplittere man sich nicht in Einzelheiten, sondern concentrire seine Aufmerksamkeit ganz und voll auf die vorliegende praktische Frage, deren wissenschaftliche Behandlung hiermit nicht ausgeschlossen ist.

5. Das Eintragen der Analysenresultate.

Man hat oft dafür gesprochen und geschrieben, dass der Fabrikchemiker auch kaufmännische Kenntnisse haben solle. Ist dies in der That nothwendig? Wir müssen diese Frage insofern bejahen, als der technische Chemiker nicht nur gewisse kaufmännische Tugenden, wie Gewandtheit im Rechnen und Berechnen, peinliche Ordnungsliebe, Exactheit und Sauberkeit in der Buchführung besitzen, sondern auch die nothwendigsten Kenntnisse des Wechselrechtes und der doppelten Buchführung sich in der Fabrik aneignen soll. Zum Erwerb letzterer Kenntnisse giebt sein täglicher geschäftlicher Verkehr mit dem kaufmännischen Büreau reichliche Gelegenheit. Es wird ihm auf diese Weise nicht schwer werden sich einen allgemeinen Einblick in das Getriebe eines kaufmännischen Büreaus zu verschaffen, so dass er, wenn er später einmal Dirigent wird und den Büreauarbeiten näher zu treten hat, sich unschwer zurechtfinden kann.

Völlig ungerechtfertigt aber ist es, wenn man, wie dies vielfach geschieht, den Chemiker gewissermaassen zu einem „Commis-Chemiker" stempeln möchte und wenn man von ihm verlangt, dass er detaillirte kaufmännische Kenntnisse schon mitbringe oder sich erwerbe. Der „Commis-Chemiker" ist ebenso sinnlos wie der „Ingenieur-Chemiker", mit einem Worte wie jeder Versuch, zwei Berufsarten zugleich erlernen und ausüben zu wollen. Es widerspricht dies durchaus dem modernen Princip der Arbeitstheilung, welchem in jeder anständigen Fabrik in ausreichender Weise Genüge geleistet werden muss und wird.

Um auf unser Thema zurückzukommen, so hat der Analytiker eines Fabriklaboratoriums allerdings einen nicht ganz unbeträchtlichen Theil seiner Arbeitszeit — falls hierfür nicht besondere Hülfskräfte angestellt oder angelernt sind — einer kaufmännischen Beschäftigung, dem Buchen der Analysenresultate zu widmen. Unter allen Umständen wird es desshalb für den Chemiker vortheilhaft sein, wenn er eine gefällige oder doch wenigstens eine saubere Handschrift besitzt.

Sehen wir uns nun das wohlgeordnete System der Aufzeichnung der Analysenresultate, wie solches in jeder guten und grösseren Fabrik herrscht, etwas näher an!

Die in der Fabrik arbeitenden Titrirjungen schreiben ihre gefundenen Zahlen auf die neben ihrem Experimentirtisch hängenden Tafeln. Hier dienen sie zur augenblicklichen Orientirung der verschiedenen Aufsichtsbeamten. Ein Eintragen dieser Zahlen in Bücher findet nicht statt. Anders verhält es sich mit den Analysenzahlen der Laboratoriumstitrirjungen. Die Tafeln, auf welchen diese Zahlen alltäglich verzeichnet werden, werden nach Fertigstellung in das Büreau des Laboratoriumschemiker gebracht und von diesem in das Analysen-Hauptbuch (wenn wir diesen Ausdruck gebrauchen dürfen) eingetragen. Die Analysenresultate, welche die Laboratoriumsjungen mit ihren Schichtproben alltäglich erlangen, bilden den Grundstock für das Hauptbuch. Der Laboratoriumschemiker fügt nur noch eine gewisse Zahl alltäglich oder periodisch vorgenommener quantitativer Bestimmungen hinzu. (Alle übrigen von ihm ausgeführten Analysen trägt der Chemiker, soweit nicht wieder besondere Bücher für diese oder jene Substanz bestehen, in sein gewöhnliches Analysenbuch ein.)

Die innere Einrichtung eines Analysen-Hauptbuches ist natürlich je nach der Fabrikationsbranche verschieden. Als Beispiel wählen wir hier das Analysen-Hauptbuch einer chemischen Fabrik, welche Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Leblanc-Soda fabricirt. Man beginnt gewöhnlich links mit den Rohmaterialien, lässt in der Mitte die Betriebsproducte und rechts die fertigen Producte folgen.

Demgemäss kommt in unserem Falle links: Pyrit (Gehalt an Schwefel), Kiesöfen (Gehalt der Kiesabbrände an Schwefel), Salz (Gehalt an Chlor-

natrium und Wasser), Natronsalpeter (Gehalt an maassgebendem Bestandtheil), Sulfat (Gehalt an freier Säure und unzersetztem Kochsalz), Kalkstein (Gehalt an kohlensaurem Kalk), Magerkohle (Aschengehalt), Rohsodaschmelzöfen (Gehalt der Rohsoda an kohlensaurem Natron und Schwefelnatrium), Rohsodalauge (Gehalt an kohlensaurem Natron, Chlornatrium, Schwefelnatrium, schwefelsaurem Natron), Sodarückstand (Gehalt an löslichem Natron), Calcinirte Soda (Titer; Gehalt an Kochsalz, schwefelsaurem Natron, kohlensaurem Kalk, Eisenoxyd und Glühverlust), Caustische Soda (Gesammt-Alkalinität).

Dies wäre etwa in Kürze das Schema für das Analysen-Hauptbuch einer Leblanc-Sodafabrik. Wie man bemerkt haben wird, sind hierbei Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure nicht berücksichtigt, da die Prüfungen derselben sich auf Ermittelung der Grade Beaumé und auf einige qualitative Reactionen beschränken. Ebenso ist bei Pyrit nur der Gehalt an Schwefel (nicht aber auch der Gehalt an Kupfer, Arsen und Wasser) berücksichtigt, da eben derartige Hauptbücher, wenn sie nicht die Uebersichtlichkeit verlieren sollen, nur die wichtigeren und sehr häufig vorkommenden analytischen Prüfungen berücksichtigen dürfen.

Nehmen wir nun für unseren Fall je vier Kiesöfen, Sulfatöfen und Rohsodaschmelzöfen an, so erhalten wir für unser Hauptbuch folgendes Schema (siehe S. 40 u. 41).

In vielen grossen Fabriken hat der Laboratoriumschemiker neben diesem Analysen-Hauptbuch noch ein Fabrikations-Hauptbuch[1]) zu führen. In letzterem sind die pro Tag (resp. pro Schicht) angewendeten Gewichtsmengen Rohmaterialien und erhaltenen Zwischen-, Neben- und Endproducte nach Gewicht, Maass und Stärke (resp. Gehalt) u. dgl. mehr verzeichnet.

Nächst diesen beiden Büchern ist das wichtigste das gewöhnliche Analysenbuch, in welches der Analytiker die Hauptmasse der von ihm ausgeführten Analysen einträgt und zwar ohne schematischen Zwang, lediglich nach dem Datum geordnet.

Ausserdem aber hat der Laboratoriumschemiker einer grossen chemischen Fabrik noch eine ganze Reihe anderer Bücher zu führen, wie z. B. für Rauchgasanalysen, für gewisse andere, in dem betreffenden Fabrikationszweige regelmässig anzustellende Analysen, für mehr wissenschaftliche, zur Lösung schwebender Probleme des Betriebes unternommene Versuche u. s. w. Natürlich aber lässt sich in dieser Richtung kein auch nur annähernd für

[1]) Es werden alsdann jeden Morgen die „Fabrikationstafeln“, auf welchen die pro Schicht verarbeiteten und fabricirten Mengen der verschiedenen Materialien vermerkt sind, aus der Fabrik ins Laboratorium gebracht und dort von dem Chemiker resp. dessen Gehülfen, in manchen Fabriken auch von dem jüngsten Betriebsführer in das Fabrikationsbuch eingetragen.

Januar

Datum	Pyrite	Kiesöfen				Salz		Salpeter	Sulfat								Kalkstein	Magerkohle	Rohsodaschmelzöfen							
									A		B		C		D				A		B		C		D	
		A	B	C	D	Cl Na	Wasser		SO_3	Cl Na	SO_3	Cl Na	SO_3	Cl Na	SO_3	Cl Na			Na_2CO_3	Na_2S	Na_2CO_3	Na_2S	Na_2CO_3	Na_2S	Na_2CO_3	Na_2S
1. Tag																										
Nacht																										
2. Tag																										
Nacht																										
3. Tag																										
Nacht																										

alle Fabriken der chemischen Grossindustrie allgemein gültiges Gesetz aufstellen, vielmehr wird man in jeder Branche, ja fast in jeder grossen Fabrik eine wieder von der anderen mehr oder weniger verschiedene Art der Buchung der Analysen und Versuche antreffen.

Auch für alle Substanzen, von welchen Verkaufsproben einige Zeit (1—3 Monat) aufgehoben werden, werden besondere Bücher gehalten, in welchen die nöthigen Details (Adressat, Zahl der verkauften Fässer oder Säcke, Gehalt etc.) eingeschrieben werden. Dieselben Details kommen auf die auf diesen Probeflaschen aufgeklebten Etiketten zu stehen. Es sind dies die sogen. „Titerbücher" (für Soda, Krystallsoda, k. Dünger u. s. w.), welche in grösseren Fabriken meist von einem speciell mit diesen Titerbestimmungen betrauten älteren intelligenten Arbeiter geführt werden.

6. Der Rapport.

Der Dirigent einer grossen Fabrik hat selbstverständlich nicht Zeit genug, um täglich überall zu sein und Alles genau zu verfolgen. Desshalb existirt vielfach die Einrichtung des Rapportes, welchen die einzelnen Betriebsführer, Ingenieure, der Vorsteher des Laboratoriums, der Bautechniker und Werkmeister Tag für Tag (in der Regel Vormittags nach erledigtem Einlauf der Correspondenz) dem Director in dessen Büreau abstatten. Ebenso zahlreich sind übrigens die Fabriken, welche die Einrichtung dieses officiellen Rapportes nicht kennen, sondern statt dessen die gelegentlichen (aber ebenfalls täglichen) Rapporte haben.

Der Dirigent wird in der Regel wenigstens einmal täglich das Laboratorium besuchen, um die im Analysen-Hauptbuch eingetragenen Analysen zu sehen. (Beim officiellen Rapport wird dieses Hauptbuch vorgelegt.)

1887.

Rohsodalauge				Soda-rückstand	Calcinirte Soda						Caustische Soda (Titer)	Besondere Bemerkungen
Na_2CO_3	Na Cl	Na_2S	Na_2SO_4		Titer	Cl Na	Na_2SO_4	$CaCO_3$	Fe_2O_3	Verlust		

Bei dieser Gelegenheit wird er von dem Analytiker eine Art Rapport ebenfalls sich geben lassen können. Der Analytiker sei hierbei darauf bedacht, möglichst wenig Worte zu machen. Er trage mit klaren Worten seinen kurzen Rapport vor und bedenke stets, dass derjenige, dem er ihn vorträgt, nicht viel Zeit für ihn übrig haben kann.

Dass sich ausser dem Director auch die Betriebsführer, Ingenieure u. s. w. im Laboratorium nach Fertigstellung der täglichen Analysen einfinden, um die Resultate zu lesen und zu besprechen, versteht sich bei der grossen Rolle, welche die analytische Controle in chemischen Fabriken spielt, von selbst. Es versammelt sich auf diese Weise nach und nach sehr oft der ganze „Generalstab“ der Fabrik im Büreau des Analytikers, um in lebhafter Weise die Analysenresultate des vergangenen Tages zu besprechen.

7. Berechnung, Zusammenstellung und Begutachtung der Analysen.

Der Analytiker einer grossen Fabrik muss Gewandtheit im gewöhnlichen Rechnen besitzen, widrigenfalls er viele Zeit unnütz vergeuden wird. Man denke nur an die vielen Additionen, welche bei Ermittelung der Monatsmittel (siehe später) zu machen sind. Es sind da für zahlreiche Abtheilungen 60, resp. 62 einzelne Posten (bei der Annahme eines continuirlichen Betriebes von 30 resp. 31 Tagen) zu addiren und wehe demjenigen, welcher in solchen Additionen nicht sattelfest ist. Er wird mit seinen Monatsmitteln 4 und 6 Stunden zubringen, wenn ein Anderer schon in 2 Stunden fertig ist. Auch die Inventaraufnahmen erfordern einen gewandten Rechner.

Die Zusammenstellung der Analysenresultate auf Grund der gemachten

Einzelbestimmungen macht dem jüngeren Analytiker Anfangs zuweilen noch einige Schwierigkeiten. Er übe sich, um Gewandtheit auf diesem Gebiete zu erlangen, in der Zusammenstellung der Analysenresultate einer Wasseranalyse u. dgl. mehr.

Bei Abfassung der Analysenresultate vermeide man jeden gelehrten Anstrich. Man bedenke, dass die Analysen nicht nur von Chemikern, sondern auch von Ingenieuren, Kaufleuten u. s. w. gelesen und gut verstanden werden sollen. Diesen wohlmeinenden Rath darf übrigens der Handelschemiker ebenso gut beherzigen als der Fabrikschemiker. Wenn ersterem von einem Bauer oder Bürgersmann eine Wasseranalyse übertragen wird, so will der Auftraggeber nicht wissen, ob die Salpetersäure nach Tiemann und die salpetrige Säure nach Feldhausen bestimmt ist[1]). Derartige Angaben machen ihn nur confus und misstrauisch. Was der Auftraggeber wissen will, ist hauptsächlich die klare Antwort auf die Frage, ob das Wasser trinkbar resp. verwendbar für diesen oder jenen Zweck ist.

Auch der Fabrikant, welcher seinem Chemiker Substanzen zu untersuchen giebt, interessirt sich in vielen Fällen weniger um die Analysenresultate, als um die aus letzteren gezogenen Schlüsse, zu welchen häufig sein eigenes chemisches Wissen nicht ausreicht. Wenn er beispielsweise seinem Chemiker das Fabrikat eines Concurrenten zur Analyse giebt, so interessirt ihn oft am meisten die Frage, auf welche Weise, mit welchen Materialien dieses Product voraussichtlich gewonnen wird, welches die wahrscheinlichen Gewichtsmengen der angewendeten Rohmaterialien sind, oder in welcher Hinsicht sich die Darstellungsweise (z. B. in Bezug auf angewendete Glühtemperatur u. dgl.) von der eigenen unterscheidet.

Kurz es genügt oft nicht, lediglich die Analysenresultate anzugeben, sondern es muss sich hierzu noch ein auf diesen Resultaten fussendes Gutachten hinzugesellen. Auch bei Abfassung dieses Gutachtens vermeide man jeden Wortschwall und bemühe sich, in wenigen Worten und Zeilen seine Ansicht niederzulegen. Denn „wer Viel sagt, sagt Nichts“.

8. Die Wochen- und Monatsmittel.

Haben die im Analysen-Hauptbuch eingetragenen Zahlen schon an und für sich einen besonderen Werth, weil sie die Durchschnittszahlen von etwa je 12 Stunden, die Durchschnittsproben von etwa 6—30 (oft auch noch mehr) Einzelproben repräsentiren, so erhöht man ganz allgemein ihren Werth bedeutend noch dadurch, dass man sie selbst wieder nach

[1]) In besonderen Fällen (wenn beispielsweise eine Gegenanalyse eines anderen Chemikers zu gewärtigen ist) kann es allerdings nothwendig sein, derartige Notizen, die aber dann nur für den Chemiker der anderen Partei berechnet sind, hinzuzufügen.

einer bestimmten Frist zusammenaddirt und hierdurch noch weit bessere Durchschnittszahlen erhält. Gewöhnlich geschieht diese Addition nach Ablauf eines Monates und nennt man diese Operation „die Berechnung der Monatsmittel".

Angenommen, es sei eine Fabrik mit continuirlichem Betriebe, der betreffende Monat habe 30 Arbeitstage gehabt und die täglich in das Hauptbuch eingetragenen Zahlen seien durchschnittlich das Mittel von 20 Einzelproben, so werden die Monatsmittel die Durchschnittszahlen von $30 \times 2 \times 20 = 1200$ Einzelproben sein. Man begreift, dass der Fabrikant an der Hand dieser Monatsmittel ein sehr gutes und zuverlässiges Bild des chemischen Ganges der Fabrikation erhält. Diese Zahlen sagen ihm auf's Deutlichste, ob der maassgebende Gehalt der verschiedenen Rohmaterialien, Zwischen- und Endproducte sich vortheilhaft oder unvortheilhaft verändert hat, ob die schädlichen Beimengungen sich vermehrt oder vermindert haben im Vergleich zu anderen Monaten.

In Belgien und Frankreich, Ländern, welche in exacter kaufmännischer Führung grosser Geschäfte Vorzügliches leisten, werden diese Mittel schon alle 14 Tage gemacht. („Moyennes des quinzaines"; „faire la quinzaine").

Erwähnt sei hier noch, dass man zuweilen von einzelnen Substanzen neben den berechneten Monats- oder Wochenmitteln auch wirkliche Mittel sich herstellt, indem man 8, 14 Tage und länger täglich von der Probe, welche von den Laboratoriumsjungen untersucht wird, etwas in eine grössere Flasche oder Kiste schüttet und den so erhaltenen Wochen- oder Monatsdurchschnitt analysirt.

9. Die innere Einrichtung der Fabriklaboratorien.

Man begegnet auch heute wohl noch in den Kreisen solcher chemischer Fachgenossen, welche sich einseitig auf theoretische Forschungen geworfen, ohne Interesse und Verständniss für die chemische Industrie zu haben, der Auffassung, dass ein Fabriklaboratorium irgend ein finsterer, verwahrloster kleiner Raum sei, in welchem die nothdürftigsten Vorrichtungen und Apparate zur Ausführung der täglichen Prüfungen vorhanden seien. Boden und Tische denkt man sich mit dichtem Staub, die Wände mit einem weitverzweigten Netz von Spinnweben bedeckt.

Wenn wir auch diese Schilderung in humoristischer Weise übertrieben haben, so steht doch so viel fest, dass solche eingefleischten theoretischen Chemiker sich oft nicht genug wundern können über die reiche Ausstattung, den freundlichen Eindruck und die Sauberkeit der Fabriklaboratorien.

Früher, vor ca. 30 Jahren, als die eigentliche analytische Controle in den Fabriken eingeführt wurde, stand es allerdings um die innere Aus-

stattung der Fabriklaboratorien noch nicht so glänzend. Heute aber hat sich dies gänzlich geändert und kann man mit vollem Rechte sagen, dass ein schlecht eingerichtetes Fabriklaboratorium auf eine schlecht geleitete Fabrik schliessen lässt.

Die Fabriklaboratorien haben für sich einen Vorzug, der unter anderen Verhältnissen ein Fehler wäre, wir meinen die Einseitigkeit, mit welcher ihre ganze Einrichtung nur auf die specielle Branche zugespitzt ist. Wir treffen alle Apparate und Utensilien, deren das Laboratorium einer Sodafabrik, eines Farb- oder Hüttenwerkes u. s. w. bedarf, stets in tadellosester Form und vollzählig an. Es ist den Fabriklaboratorien, weil sie nur an ihre Branche zu denken brauchen, auch viel leichter gemacht, sich mit relativ geringen Kosten einzurichten und zu unterhalten.

Die innere Einrichtung der Fabriklaboratorien, soweit sie die bekannten Glas- und Porzellansachen u. s. w. betrifft, unterscheidet sich nicht von den anderen Laboratorien. Dagegen müssen in ersteren, entsprechend der grossen Bedeutung, welche die Maassanalyse in Fabriken hat, naturgemäss alle hierzu nöthigen Utensilien in reichhaltigster Weise vorhanden sein. Nimmt man beispielsweise an, dass in der Fabrik 2, im Laboratorium 4 Titrirjungen beschäftigt sind, so werden dieselben mindestens $6 \times 2 = 12$ Büretten im ständigen Gebrauch haben. Rechnet man für den Chemiker 6 Büretten, so gelangt man zu der Zahl von 18 Büretten, welche natürlich für grosse Fabriken berechnet ist, aber in solchen meist noch beträchtlich überschritten wird. Ebenso zahlreich sind im Verhältniss die nöthigen Pipetten von 10, 20, 25 ccm, die Messkolben von 50, 100, 200, 500, 1000, 2000 ccm u. dgl. Die nöthigen titrirten Lösungen (in erster Linie Schwefelsäure und Salzsäure) werden, dem grossen Verbrauche im Laboratorium und in der Fabrik entsprechend, in grossen Mengen (von ca. 50—250 l auf einmal) dargestellt.

Zum Erhitzen und Glühen der täglichen Schichtproben kann man natürlich nicht das theure Platin verwenden. Man hat statt dessen einfache aber sauber gehaltene eiserne Schälchen und Schalen (wie sie ähnlich für die kleinen Sandbäder dienen), in welchen man diese Operationen vornimmt.

Dass die Wagen, vor Allem aber die feine chemische Wage von tadelloser Construction sein müssen, versteht sich von selbst. In grossen chemischen Fabriken wird dieser Bedingung auch stets genügt sein. In kleineren Fabriken dagegen wird der Chemiker nicht selten in die Lage kommen, sich über mangelhafte Qualität seiner unentbehrlichsten Hülfsmittel beklagen zu müssen. (Man beachte desshalb ja die im nächsten Abschnitte gegebenen Rathschläge hinsichtlich Wahl der Fabriken.)

In keiner grossen chemischen Fabrik wird man die zu Gasanalysen nöthigen Apparate und Utensilien, seien dies nun Bunte'sche Gasbüretten oder der Orsat'sche Apparat oder ähnliche Utensilien, vermissen. Am

besten hält man sich mindestens 3—4 Bunte'sche Büretten (da oft an drei Stellen der Fabrik zugleich Gasuntersuchungen gemacht werden können) und einen Orsat'schen Apparat, welch letzterer namentlich bei Untersuchung der Rauchgase von Dampfkesseln und der Gase von Schmelzöfen (Rohsodaschmelzöfen, Cupolöfen u. dgl.) sehr gut zu gebrauchen ist. (Das Nähere über beide Apparate siehe im folgenden Abschnitte.)

Auch ein gut ziehender Abzug muss in jedem guten Fabriklaboratorium vorhanden sein. Eventuell lasse sich der Chemiker einen solchen sofort herrichten, da er sonst beständig in einer qualmenden, schädlichen Atmosphäre zu leben gezwungen ist. Aus gleichen Gründen halte er auf gute Ventilation, wie sie sich auch ohne künstliche Vorrichtungen einigermaassen wenigstens herstellen lässt.

Namentlich vor einer Klippe möchten wir den jungen, in die Technik eintretenden analytischen Chemiker warnen: er mache niemals seine Analysen mit halbrichtigem und halbvollzähligem Material und gebe niemals seinen Namen und seine Unterschrift für eine Analyse, welche er mit solchem mangelhaften Material auszuführen hatte. Er erkläre vielmehr von vornherein „suaviter in modo, fortiter in re", dass zur Ausführung einer richtigen Untersuchung das unumgänglich nothwendige Material nicht vorhanden sei.

Dies führt uns zur Frage, welche Ausrüstung muss das Laboratorium eines Fabrikchemikers (wir schliessen hier also die Laboratorien der Titrirjungen aus) unbedingt besitzen, wenn es seinen Zwecken genügen soll? In dieser Allgemeinheit lässt sich allerdings bei den so verschiedenen analytischen Anforderungen der einzelnen Zweige der Technik die Frage nicht beantworten. Um aber hier nur einige wichtigeren, in jedem Laboratorium gebrauchten Gegenstände herauszugreifen, so können wir wohl als zum eisernen Bestand eines Fabriklaboratoriums (wir sprechen stets von einem Laboratorium einer grösseren Fabrik und der chemischen Grossindustrie) gehörend rechnen: etwa 4 Platintiegel, 1 grosse Platinschale à ca. 70 g und 1 kleine Schale à ca. 35 g Gewicht, Platinspatel, Platinblech und Platindrähte verschiedener Dicke, einige grosse und kleine Porzellantiegel, je zwei Dutzend Bechergläser, Erlenmeyer'sche Kolben, runde Kochkolben und Messkolben (Literflaschen) verschiedener Grössen, 1 Dutzend Pipetten à 1, 5, 10, 20 und 50 ccm, 3 Dutzend Trichter in den üblichen verschiedenen Grössen für Filtrationen, 2 Dutzend kleinere, mittlere und grössere Porzellanschalen. Dieser eiserne Bestand, auf dessen stetige sofortige Ergänzung man bedacht sei, bildet die Grundlage zu einem gedeihlichen Arbeiten. Nichts ärgerlicher für einen Chemiker, als ein periodisch oder gar chronisch vorhandener Mangel an seinem täglichen Arbeitszeuge!

Was den Kostenpunkt betrifft, so glaube ich auf Grund vielfältiger Erfahrungen versichern zu können, dass ein Fabriklaboratorium comme il

faut immerhin 3000 Mark einmalige Anschaffungskosten für die nothwendigen Apparate, Reagentien, Glassachen, Tische, Schränke u. dgl. verursacht und dass die Unterhaltungskosten (den chemischen Consum der Titrirjungenarbeitsstätten eingerechnet) nicht unter 1000 Mark pro Jahr betragen, aber leicht auf 2500—3000 Mark und darüber in grossen Laboratorien steigen können. Detaillirtere Angaben hier zu machen, ist natürlich ganz unmöglich, da dies ausserordentlich in den verschiedenen Fabriken variiren kann. Wohl zu beachten ist aber, dass die Unterhaltungskosten mit Zunahme der nöthigen Titrirjungen beträchtlich steigen. Ein Laboratorium, in welchem ein einzelner Chemiker wissenschaftliche Untersuchungen macht, wird oft ungleich weniger gebrauchen als ein Fabriklaboratorium, welches zahlreiche Titrirjungen mit Material zu versorgen hat.

Durch zweckentsprechende Auswahl der Bezugsquellen kann der Chemiker seiner Fabrik sehr viel sparen. Nicht immer allerdings ist das Billigere zugleich auch gut.

Hat der Chemiker das Vertrauen seines Chefs sich erworben, so wird ihm derselbe hinsichtlich der Anschaffungen keinerlei Vorschriften machen. Natürlich aber darf ersterer nicht von der Meinung ausgehen, dass ein grosses Geschäft ohne Schmerzen ein paar hundert Mark mehr verausgaben könne. Im Gegentheil, das ihm geschenkte Vertrauen muss für ihn ein Grund mehr sein, mit grösster Gewissenhaftigkeit nur Nothwendiges zu bestellen.

Uebrigens — Eines ziemt sich nicht für Alle! Oft hat man mit Herren zu thun, welche einem Angestellten ein derartiges Vertrauen nicht zu schenken vermögen, oft auch macht sich der Chemiker durch allzuverschwenderische Bestellungen dieses Vertrauens verlustig.

10. Die äussere Stellung des Fabrik-Analytikers.

Die Zeiten, wo man direct vom Assistenten oder Studenten zum Fabrikdirector befördert wurde, sind vorbei. Der Chemiker ist nicht mehr wie noch vor 40 Jahren eine seltene Waare, um dessen Besitz unternehmende Geschäftsleute sich streiten konnten. Bei dem gewaltigen Zudrang zu dem chemischen Studium in den letzten 20 Jahren, bei der beschämenden Concurrenz, welche dem Chemiker von in technischen Schnellbleichen gedrillten Analysirmaschinen bereitet wird und bei dem fast nirgends mehr brillanten Verdienste der Geschäfte sind naturgemäss — wenn auch nur vorübergehend — die Chancen des Chemikers, wie auch anderer technischer Berufsarten, etwas weniger günstige als früher. Kleine Fabriken und weniger penible grössere Geschäfte werden sich eine derartige Sachlage stets zu Nutzen machen. Grössere anständige Fabriken, welche gut bezahlen können und wollen, werden auch zur Zeit grösseren Angebotes dieselbe Achtung vor wissenschaftlicher Arbeit und treuem Pflichteifer haben.

Desshalb „prüfe, wer sich lange bindet!“ Vor allen Dingen vermeide der Chemiker, welcher irgendwie Herr seiner Entschliessungen ist, in Fabriken zu treten, welche nicht innerhalb des Gebietes der chemischen Grossindustrie liegen. Theerfarben-, Ultramarin-, Soda-, Potasche-, Salpeter-, Schwefelsäure-, grosse k. Düngerfabriken gehören zu denjenigen, welche ein junger Chemiker bevorzugen soll — vorausgesetzt, dass er wählen zu können in der Lage ist. Zuckerfabriken sind schon weit weniger empfehlenswerth, weil leider in ihnen der junge Chemiker meist nur auf die Dauer der 3—5monatlichen Campagne engagirt ist und mit Beendigung der Fabrikation auch sofort den Laufpass erhält.

Auch Fabriken, wie Cement-, Gas-, Maschinenfabriken u. dgl. sind weniger empfehlenswerth. Denn sie stehen schon zu wenig in directer Berührung mit den tonangebenden erstgenannten Fabriken. Eine Soda- oder Farbenfabrik wird beispielsweise einem Chemiker, der 5 Jahre in einer der letztgenannten Fabriken thätig war, diese Praxis bei weitem nicht so hoch anrechnen, als wenn er dieselbe Zeit in einer Fabrik der eigentlichen chemischen Grossindustrie gewesen wäre. Es kommt hinzu, dass solche Branchen (man denke beispielsweise an die Gas- und Maschinenfabriken) nur selten Chemiker engagirt haben, so dass die Aussicht, in demselben Fache weiterzukommen, eine sehr geringe ist. Desshalb wähle man solche Fabriken nur dann, wenn die Bedingungen sehr günstige und die Aussichten auf eine dauernde einträgliche Stellung möglichst sichere und garantirte sind. Eine Anfangsstelle von 600 Thalern in der chemischen Grossindustrie ist entschieden mehr werth als eine mit 800 Thalern oder noch mehr bezahlte Stelle in einer nicht-chemischen Fabrik.

Auch die Stellungen in Hüttenlaboratorien sind für eigentliche Chemiker meist weniger aussichtsreich. Hier werden die „Hüttenmänner“, welche auf den technischen Hochschulen ihre fachmännische (und hierbei auch ihre chemisch-analytische) Ausbildung erlangen, bevorzugt sein, da sie auch im Betriebe vermöge ihrer Specialkenntnisse besser zu verwerthen sind.

Naturgemäss bleibt also die eigentliche chemische Grossindustrie (und neben ihr in zweiter Linie die kleineren chemischen Industrien) das eigentliche Feld für den jungen stellensuchenden Chemiker. Fast stets (in grossen chemischen Fabriken wenigstens) wird die erste Zeit seiner practischen Thätigkeit der Analyse gewidmet sein. Erst wenn er sich hier eingewöhnt und bewährt hat, steigt er bei eintretenden Vacanzen zum Betriebsführer empor. Nicht selten allerdings — und immer mehr in neuester Zeit — sind in grossen Fabriken die Analytiker-Stellen von solcher Bedeutung, dass sie zum eigentlichen Lebensberuf werden.

Sehen wir uns nun die Collegen eines Fabrikanalytikers näher an! Es sind dies zunächst ein oder einige Betriebsführer. Grosse Leblanc'sche Sodafabriken besitzen beispielsweise in der Regel drei Betriebsführer, einen

für die Schwefelsäure, den zweiten für die Salpetersäure und den dritten für die Soda. In ähnlicher Weise sind in Farbenfabriken die einzelnen Farben an eine mehr oder weniger grosse Zahl von Betriebsführern übertragen.

Die grossen chemischen Fabriken besitzen in der Regel mehrere Chemiker oder Ingenieur, zu welchen sich noch die verschiedenen, sehr oft nicht akademisch gebildeten Angestellten des Maschinen- und Baufaches (Chefs der verschiedenen Ateliers, Leiter der Bauarbeiten etc.) anschliessen.

Das Verhältniss des Analytikers zu allen diesen Beamten (in erster Linie zu den Betriebsführern) muss ein durchweg coordinirtes sein und hat der Analytiker im eigensten Interesse und im Interesse einer gedeihlichen Entfaltung der Laboratoriums-Thätigkeit strenge darauf zu sehen, dass er dieses Recht der Coordination in geschäftlichen Dingen ebenso sehr den Betriebsführern gegenüber wahrt, als er es den Atelierchefs etc. nicht schroff verweigert. Eine chemische Fabrik darf kleinliche Rang- und Standesunterschiede nicht kennen! Unbeschadet der völligen Selbstständigkeit des chemischen Laboratoriums hat der Vorstand desselben natürlich die (im Tone von Wünschen, nicht von Befehlen gegebenen) Aufforderungen der Betriebsleiter zur Ausführung dieser oder jener Untersuchung möglichst sofort zu befolgen. Denn in vielen Fällen wird allein der Leiter des betr. Betriebes in der Lage sein, die momentane Nothwendigkeit oder Zweckmässigkeit dieser oder jener analytischen Prüfung zu beurtheilen und handelt es sich dann, wenn dem Betriebe wirklich genützt werden soll, in der Regel darum, dass sofort die verlangte Untersuchung ausgeführt werde. Ein Analytiker, welcher hiervon nicht überzeugt ist und in falsch verstandenem Selbständigkeitsgefühl die Ausführung der vom Betriebsführer gewünschten Analysen absichtlich hinauszögert, macht desshalb für den rechten und echten Fabrikanten einen lächerlichen Eindruck.

Natürlich versteht es sich aber auf der anderen Seite von selbst, dass der Analytiker wirkliche (nicht selten und namentlich bei neu eintretenden Chemikern versuchte) Uebergriffe in seine Rechte, mögen dieselben von den Betriebsführern oder dem Büreaupersonal ausgehen, stets höflich, aber entschieden zurückzuweisen hat, falls er nicht absichtlich das Ansehen seiner Stellung schädigen will.

Was nun seinen Verkehr mit den Arbeitern betrifft, so lasse er zwar von vornherein allzu ideale Auffassungen bei Seite, vermeide es aber auch entschieden, in den hin und wieder beliebten entgegengesetzten Fehler einer durchaus pessimistischen Ansicht zu verfallen. Wer die Arbeiter mit strenger Gerechtigkeit behandelt, dabei sich stets consequent bleibt und namentlich in seinen Anordnungen und Befehlen nichts Unbedachtes und Unbilliges fordert, wird gar bald willigen Gehorsam finden, zumal wenn er es versteht, das Ehrgefühl der besseren Arbeiter wach zu halten.

Die in Fabriklaboratorien gebräuchlichen wichtigeren analytischen Apparate (mit besonderer Berücksichtigung der Gasanalyse).

Entsprechend der hohen Bedeutung, welche gegenwärtig die technische Gasanalyse für die chemische Industrie besitzt, sollen im Folgenden alle wichtigeren gasanalytischen und einige sonstige technisch-analytische Apparate, soweit sie nicht nur specielles Eigenthum einer bestimmten Industriebranche, sondern Gemeingut der ganzen Industrie sind, beschrieben werden.

Alle anderen, nicht unter diesen Gesichtspunkt fallenden gasanalytischen Apparate finden — soweit sie überhaupt von Wichtigkeit sind — in den betreffenden einzelnen Abschnitten der Specialbranchen Berücksichtigung, während die bei Ausführung von Gasanalysen vorkommenden allgemeinen Manipulationen u. s. w. in dem späteren Abschnitte „technische Gasanalyse“ besprochen werden.

Die technische Gasanalyse hat sich in den letzten Jahren ganz ausserordentlich entwickelt, namentlich auch mit Hinsicht auf die möglichste Vereinfachung der hierzu nöthigen Apparate und Operationen. Soll die Gasanalyse der chemischen Industrie wirkliche Dienste leisten, so muss dieselbe ununterbrochen ausgeübt werden. Sie muss einen ein für alle Mal feststehenden Theil der analytischen Controle der Fabrikation bilden.

Hieraus folgt aber, dass in einer wohlgeleiteten Fabrik die regelrechte gasanalytische Controle gleich der übrigen Betriebscontrole vorzugsweise in Händen gewöhnlicher Titrirjungen ruht und dass demgemäss nur solche gasanalytischen Apparate der Industrie wesentliche und nachhaltige Dienste zu leisten heutzutage berufen sind, welche ohne Bedenken einem intelligenten jugendlichen Arbeiter anvertraut werden können. Gegen Apparate, welche dieser Forderung nicht genügen, wird sich die Industrie — soweit es sich nicht etwa um nur seltener von Seiten des Chemikers vorzunehmende Untersuchungen handelt — stets und mit Recht ablehnend verhalten.

Bei der raschen Entwickelung der technischen Gasanalyse sind Apparate, welche vor wenigen Jahren noch allenthalben angewendet wurden, mehr und mehr von einfacheren und vollkommeneren, denen sie selbst nicht selten zum Vorbild dienten, ganz verdrängt oder doch sehr zurückgedrängt worden. Dieses Schicksal haben u. A. auch die bekannte Winkler'sche Bürette und der Liebig'sche Apparat zur raschen Bestimmung des Sauerstoffes erfahren, indem erstere in der Bunte'schen Bürette, letzterer im Lindemann-Winkler'schen Apparate und ähnlichen Constructionen einen überlegenen Rivalen erhielt.

Weitaus die meiste Anwendung in der chemischen Industrie findet gegenwärtig die Bunte'sche Bürette, welche, was Leichtigkeit der Handhabung, Schnelligkeit der Ausführung der Bestimmungen und Genauigkeit der Resultate betrifft, für den Fabrikanten kaum etwas zu wünschen übrig lässt. Sie ist gleich gut verwendbar für unter stärkerem oder schwächerem Drucke oder unter starker oder schwacher Aspiration stehende Betriebsgase. Die mit ihrem Gebrauche verbundenen Manipulationen sind so einfach, dass jeder halbwegs brauchbare jugendliche Arbeiter dieselben in wenigen Uebungsstunden sich zu eigen macht. Die Calamität des Undichtwerdens der Hähne, welche bei dem Orsat'schen Apparat sich öfters einzustellen pflegt, kommt bei den Bunte'schen Büretten, wie ich auf Grund mehrjähriger Erfahrungen versichern kann, absolut nicht mehr vor.

Der Orsat'sche Apparat, nach der Bunte'schen Bürette der am meisten in der Industrie angewendete gasanalytische Apparat, ist für eine mit einer genügenden Zahl Bunte'scher Büretten nebst den nöthigen Saugvorrichtungen zum Ansaugen der Gase versehene Fabrik vollkommen überflüssig. Indessen wird er noch ausserordentlich häufig und mit besonderer Vorliebe zur Untersuchung der Rauchgase der Dampfkesselfeuerungen angewendet und muss auch zugegeben werden, dass er sich für diesen Zweck ausserordentlich gut eignet.

Fast noch mehr als diese beiden Apparate dürfte gegenwärtig das Lunge'sche Nitrometer in seinen verschiedenen Modificationen der augenblicklich in der Industrie verbreitetste gasanalytische Apparat sein. Lunge selbst und andere Chemiker haben die ausserordentlich vielseitige Verwendbarkeit dieses Apparates, welcher zu den beliebtesten der chemischen Technik zählt, dargethan.

Hieran schliessen sich nun einige, ebenfalls häufiger gebrauchte Apparate, wie das Knop-Wagner'sche Azotometer, der Scheibler'sche und Baur'sche Kohlensäureapparat, der Lindemann-Winkler'sche Apparat in seinen verschiedenen Modificationen. Auch die Hempel'schen Methoden und Apparate zur Analyse der Gase finden in der Industrie immer mehr Beachtung und Anwendung, was sie ihrer Vorzüglichkeit halber mit vollem Rechte verdienen. Die Hempel'sche Bürette

und Absorptionspipette leistet dem Fabriksanalytiker überall da werthvolle Dienste, wo die gasanalytischen Operationen zu complicirt werden, um sie gewöhnlichen Jungen anzuvertrauen und wo doch rasche Ausführung der Versuche erwünscht oder nothwendig ist.

1. Die Bunte'sche Bürette[1]).

Dieselbe dient zum Abmessen von je 100 ccm Gas, welche auf eine höchst einfache Weise unter stets gleichen Druck gebracht werden (wodurch also die Reduction auf den Normalbarometerstand vermieden wird). Nachdem die Bürette mit dem betreffenden Gase gefüllt ist (die Einzelheiten siehe weiter unten), lässt man aus dem hochstehenden Gefässe *c* Fig. 12 Wasser durch den geöffneten Hahn *a* einfliessen. Wenn das Wasser nicht mehr von selbst steigt, dreht man den Dreiweghahn *b* vorsichtig so, dass der trichterförmige, mit Wasser gefüllte Aufsatz *c* in Verbindung mit der Bürette kommt, und lässt das überschüssige Gas ent-

Fig. 10.

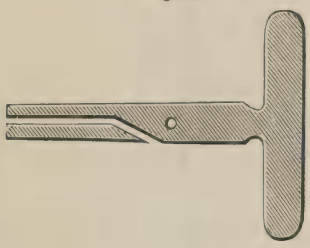
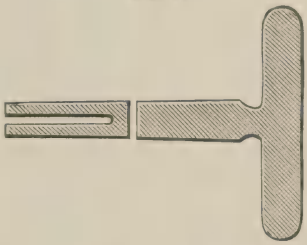


Fig. 11.



weichen, bis das Wasserniveau auf dem Nullpunkt steht. Der trichterförmige Aufsatz hat eine Marke. Es bezeichnet dies die Stelle, bis zu welcher man ihn mit Wasser zu füllen hat, um das in der Bürette befindliche Gas genau unter den Druck der Atmosphäre vermehrt um eine Wassersäule von einigen Centimetern Höhe zu bringen. Man dreht zu diesem Zweck den oberen Hahn kurze Zeit in die Stellung von Fig. 11 und schliesst ihn wieder, wenn kein Wasser mehr aus dem trichterförmigen Aufsatz in die Bürette herabfliesst.

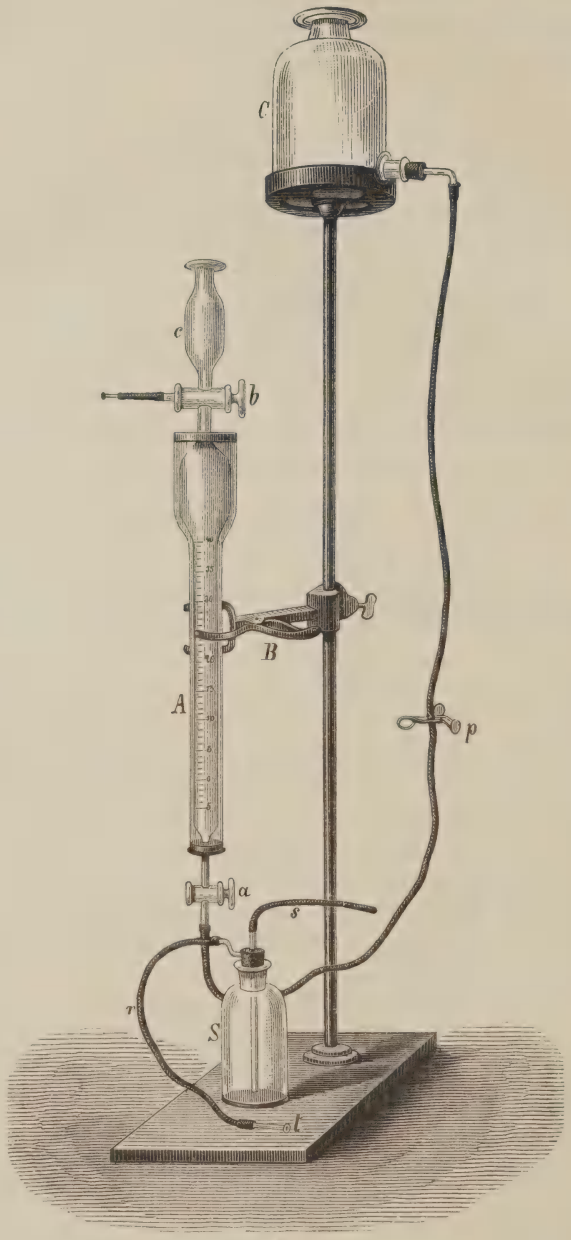
Wenn auch die Einrichtung eines Dreiweghahnes den Meisten bekannt sein wird, so geben wir hier doch der allgemeinen Verständlichkeit halber eine Beschreibung desselben. Derselbe besitzt eine Längs- (axiale) und eine Querbohrung, wie Fig. 10 zeigt.

In der Stellung Fig. 10 communicirt die Bürette mit der äusseren Luft, resp. mit dem Gasraum. In der Stellung, wie sie Fig. 11 zeigt,

[1]) Gasbel. **1877**, 447; **1878**, 263. Dingl. **227**, 167; **228**, 529. Thonind. Z. 1878, Nr. 25 u. 26.

LIBRARY
UNIVERSITY OF ILLINOIS
URBANA

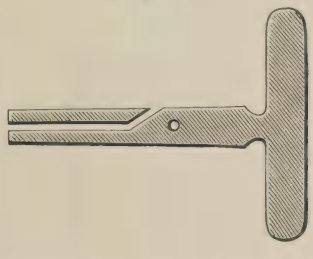
Fig. 12.



communicirt der Trichteraufsatz mit dem Innern der Bürette und bei der Stellung der Fig. 13 stehen äussere Luft (resp. Gasraum) und Trichteraufsatz in Verbindung.

Ist das zu entnehmende Gas unter Druck, so bringt man den Dreiweghahn in die Stellung von Fig. 10 und lässt das Gas mittelst einer Kautschukleitung durch die Bürette strömen. Stehen die zu untersuchenden Gase unter schwacher Aspiration (wie bei den Rauchgasen der Dampfkesselfeuerungen), so füllt man die Bürette, falls man die Gase nicht durch Aspiration mittelst ausfliessenden Wassers in die Bürette saugen will, mittelst einer Kautschukpumpe, welche man mit der unteren Spitze der Bürette verbindet. Ist dagegen das Gas unter starker Aspiration (wie es beispielsweise bei dem Saturationsgase der Zucker- und Ammoniaksodafabriken zwischen Kalkofen und Gaspumpe der Fall ist), so hat man dieselbe durch eine fliessende Wassersäule, welche länger ist als die Höhe

Fig. 13.



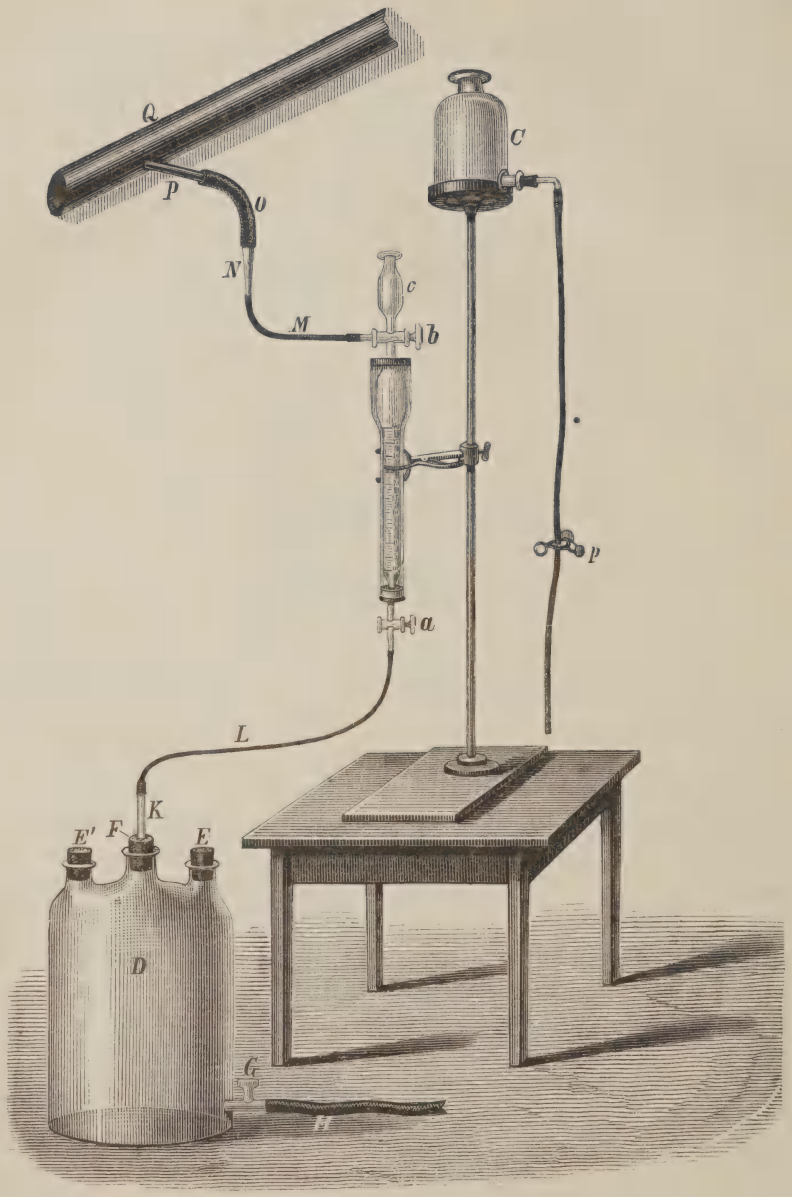
der Gasaspiration, durch die Aspiration einer Körting'schen Wasserstrahlpumpe oder einer im Betriebe etwa vorhandenen Vacuumpumpe u. dgl. m. zu überwinden[1]).

Wir fassen im Folgenden letzteren Fall als den complicirteren in's Auge. Fig. 14 zeigt die Anordnung des Apparates. In der das aspirirte Gas enthaltenden Rohrleitung Q befindet sich luftdicht das Rohrstück P und an letzterem der dicke Gummischlauch O. Hieran schliesst sich das gegen M ausgezogene Glasröhrenstück N, welches mittelst des Kautschukschlauches M mit der Spitze des Dreiweghahnes verbunden ist. An die untere Spitze der Bürette schliesst sich der Kautschukschlauch L an, welcher auf der Glasröhre K der mehrere Liter fassenden Saugflasche D befestigt ist.

Bei Anstellung eines Versuches füllt man die Saugflasche mit Wasser. Der rascheren Ausführung der Analysen halber, lässt man sich eine Wasserleitung bis an den betr. Standplatz machen, so dass man während der Analyse mittelst einfacher Hahndrehung das Wasser durch einen in die

[1]) Einzelheiten über die Entnahme der Gasproben u. s. w. siehe im späteren Abschnitte „technische Gasanalyse".

Fig. 14.



Flasche führenden Gummischlauch einfliessen lässt. Ist die Flasche gefüllt und der vorherige Versuch beendet, so verbindet man die Bürette oben und unten mit den Gummischläuchen, öffnet den Hahn *G* und den Gummistopfen des Tubulus *F* der Saugflasche und wartet, bis das Wasser stetig durch den Gummischlauch *H* abfliesst. Alsdann setzt man den Gummistopfen wieder fest in *F* ein und dreht Hahn *a* und Hahn *b* auf, so dass letzterer die Stellung von Fig. 10 hat. Das Gas wird nun aus der Leitung angesaugt. Man erkennt die Wirksamkeit der Flaschenaspiration sofort an den weissen Nebeln, mit welchen sich die Bürette und der leere Raum der Saugflasche füllt. Man lässt etwa 2 Liter Wasser ausfliessen, dreht alsdann den Hahn *a* zu und gleich hierauf den Hahn *b* so, dass er in die Stellung von Fig. 13 kommt.

Nunmehr schliesst man die Spitze des Dreiweghahns durch ein Kautschukstück mit Glasstäbchen und füllt im Trichteraufsatz Wasser bis zur Marke. Alsdann öffnet man den Quetschhahn *p* und verbindet, nachdem das aus dem Schlauche herausfliessende Wasser etwaige Luftbläschen entfernt hat, das Ende des Schlauches mit der unteren Spitze der Bürette, öffnet den Hahn *a* und lässt das Wasser in der schon oben erwähnten Weise bis auf Null steigen.

Nachdem man wieder beide Hähne der Bürette geschlossen hat (Hahn *b* giebt man hierbei die Stellung von Fig. 13), gilt es, das in der Bürette befindliche Wasser bis auf einen kleinen Rest abzusaugen.

Zu diesem Zwecke verbindet man den Kautschukschlauch einer kleinen Woulff'schen Saugflasche mit der unteren Spitze der Bürette, saugt etwas (um einen luftverdünnten Raum herzustellen) und öffnet alsdann den Hahn *a*.

Ist der grösste Theil des Wassers abgesaugt, so schliesst man *a*, nimmt die Bürette aus der Klammer und taucht ihre untere Spitze in concentrirte Kalilauge ein[1]). Man schliesst den Hahn wieder und bringt die geringe Menge Kalilauge, welche sich nunmehr in der Bürette befindet, durch einmaliges Hin- und Herbewegen in allseitige Berührung mit dem Gase. Alsdann öffnet man den Hahn unter der Absorptionsflüssigkeit, worauf letztere rasch in die Höhe steigt. Man schüttelt nun 2—3 mal und beobachtet, ob beim abermaligen Oeffnen des Hahnes die Flüssigkeit in der Bürette noch steigt. Ist dies nicht mehr der Fall, so giesst man in den Trichteraufsatz Wasser bis zur Marke und öffnet vorsichtig den Drei-

[1]) Die bequemsten Aufbewahrungsgefässe für die drei Absorptionsflüssigkeiten sind mit eingeriebenem Stöpsel und weiter Oeffnung versehene Glasflaschen. Von da giesst man die Absorptionsmittel beim Gebrauche am besten in ein gewöhnliches, mehr breites als hohes Wassertrinkglas oder Becherglas, welches man zweckmässig mit einem runden Stück Pappendeckel (zur Abhaltung des Fabrikstaubes) bedeckt.

weghahn *b*. Es wird nun eine geringe Menge Wasser zur Ausgleichung des Druckes in die Bürette fliessen. Man dreht den Dreiweghahn zu und liest die Volumprocente absorbirter Kohlensäure direct ab.

Zur Bestimmung des Sauerstoffes saugt man den grössten Theil der Kalilauge ab und lässt in die Bürette eine concentrirte Lösung von pyrogallussaurem Kali aufsteigen. Man schliesst hierauf den unteren Hahn, schüttelt ziemlich stark und lässt von Neuem die Absorptionsflüssigkeit aufsteigen, bis sich das Niveau hierbei nicht mehr geändert hat. Alsdann füllt man wieder den Trichteraufsatz mit Wasser bis zur Marke, lässt zur Ausgleichung des Druckes die hierzu erforderliche geringe Menge Wasser in die Bürette fliessen und liest nach einiger Zeit, wann die an den Wandungen hängende Flüssigkeit möglichst vollkommen herabgeflossen ist, ab. Besser ist es aber wegen der ziemlich starken Adhäsion der Pyrogallussäurelösung an den Glaswandungen, zuerst die Absorptionsflüssigkeit vollkommen durch reines Wasser zu verdrängen und dann erst abzulesen. Einen Zeitverlust bedeutet dies nicht, da man ja ohnehin diese Operation vornehmen muss, bevor man zur Bestimmung des Kohlenoxydes schreiten kann.

Man saugt den grössten Theil der Absorptionsflüssigkeit ab, lässt aus *C* Wasser in den Trichteraufsatz fliessen, öffnet etwas den Dreiweghahn *b* und lässt das Wasser so lange in die Bürette, bis das Gleichgewicht in den Drucken wieder hergestellt ist (d. h. bis kein Wasser mehr eintreten kann). Indem man nun mehrere Male (2—3 mal) diese Waschflüssigkeit wieder absaugt und durch neues Wasser ersetzt, hat man schliesslich nur noch reines Wasser in der Bürette, dessen Stand man abliest.

Zur Bestimmung des Kohlenoxydes saugt man das Wasser ab und lässt eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür in die Bürette aufsteigen. Hier ist ein directes Ablesen über der Absorptionsflüssigkeit natürlich unmöglich, weil Ammoniak sich stets verflüchtigen und so das Niveau der Flüssigkeit herabdrücken wird. Man saugt desshalb nach tüchtigem Schütteln, resp. Hin- und Herbewegen der Bürette die blaue Flüssigkeit bis auf einen kleinen Theil ab und verdrängt zwei Mal mit Wasser, bevor man abliest.

Zählt man die gefundenen Volumprocente Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd zusammen, so ergiebt die Differenz von 100 die Volumprocente Stickstoff.

Man reinigt nun die Bürette vollkommen mit Wasser, lässt die Saugflasche von Neuem mit Wasser sich füllen und beginnt eine neue Analyse.

Was die Herstellung der Absorptionsflüssigkeiten betrifft, so hält man sich in der Technik meist an keine bestimmten Gewichtsverhältnisse, man bereitet sich vielmehr eine concentrirtere Lösung von Kalihydrat (in Er-

mangelung dessen auch von Natronhydrat) und füllt je die Hälfte der Lösung in die Flasche für Kalilauge und für pyrogallussaures Kali. In letztere giebt man einige kleine Löffel voll Pyrogallussäure, bis die umgeschüttelte Flüssigkeit eine tief braunschwarze Färbung zeigt. Die ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür bereitet man sich dadurch, dass man etwa $^1/_4$ l Wasser so lange mit gepulvertem Salmiak versetzt, als derselbe sich noch löst, alsdann das gleiche Volumen Ammoniakflüssigkeit hinzufügt und die Mischung in der Stöpselflasche mit metallischem Kupfer — in Form von Drehspänen oder Blech — längere Zeit wiederholt schüttelt. Hierauf verdünnt man noch mit so viel Wasser, dass kein starker, belästigender Geruch nach Ammoniak mehr vorhanden ist.

Wer jedoch sich an bestimmte Zahlen halten will, der löse zur Bereitung der Absorptionsflüssigkeit für Kohlensäure je 100 g Aetzkali in 200 g Wasser und zur Bereitung der Pyrogallussäurelösung 180 g Aetzkali in 300 ccm Wasser und vermische diese Flüssigkeit mit einer Lösung von gut 12 g Pyrogallussäure in 50 ccm Wasser.

Hauptsache ist, dass man stets nach Gebrauch der betreffenden Absorptionsflüssigkeit dieselbe sofort wieder in die Stöpselflasche zurückgiesst, um ein rasches Unwirksamwerden der Lösungen (namentlich für Absorption des Sauerstoffes und des Kohlenoxydes) zu verhindern.

Bei der Bestimmung des Kohlenoxydes mittelst Kupferchlorürlösung erhält man zuweilen nach erfolgter Absorption beim Ablesen eine Zunahme statt einer Abnahme des Volumens. Nach Hempel[1]) ist die Ursache für diese auffallende Erscheinung darin zu suchen, dass die Kupferchlorürlösung auch Aethylen absorbirt und dass dieses bei nachheriger Absorption von Kohlenoxydgas wieder in Freiheit gesetzt wird. Bei durchaus genauen Bestimmungen sollte man demnach, auch wenn man auf die Ermittelung derselben keinen Werth legt, doch jedesmal erst die schweren Kohlenwasserstoffe durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure entfernen, ehe man die Absorption des Kohlenoxyds vornimmt. Nach Drehschmidt[2]) kann auch bei völliger Abwesenheit von Aethylen Volumenzunahme stattfinden, welche in diesem (und zwar häufigerem) Falle durch die schwache Bindung des Kohlenoxyds von der Kupferchlorürlösung erklärt werden muss. In Folge dieser schwächeren Bindung wird aus einem an diesem Bestandtheile reicheren Gasgemisch durch Kupferchlorürlösung nur ein Theil des Kohlenoxyds absorbirt, und die Lösung giebt später, wenn sie mit einem an Kohlenoxyd ärmeren oder davon ganz freien Gase (Wasserstoff etc.) zusammenkommt, einen Theil desselben wieder ab. Der Uebelstand tritt bei saurer Kupferchlorürlösung mehr hervor als bei am-

[1]) Ber. **20**, 2344.
[2]) Ber. **20**, 2752; **21**, 2158.

moniakalischer. Namentlich verschwindet er bei letzterer, wenn zwischen der ersten Aufnahme des Kohlenoxyds und der neuen Benutzung des Kupferchlorürs eine gewisse Zeit verstrichen ist, weil sich dann das absorbirte Kohlenoxyd unter Bildung von metallischem Kupfer und Ammoniumcarbonat zu Kohlensäure oxydirt hat.

Zur Bestimmung kleiner Kohlenoxydmengen benutzt man desshalb zweckmässig eine noch nicht gebrauchte Kupferchlorürlösung und bei an Kohlenoxyd reicheren Gasen muss der stets verbleibende unabsorbirte Kohlenoxydrest für sich auf eine andere Art, z. B. durch Mischen mit Luft und Verbrennen über erhitztem Palladiumasbest bestimmt werden. Drehschmidt gebraucht in diesem Falle zwei Kupferchlorürpipetten zur Absorption.

Besondere Vorsichtsmaassregeln beim Gebrauche der Bunte'schen Bürette.

Man überzeugt sich bei einer neuen Bürette zunächst davon, ob sie richtige Resultate giebt. Zu diesem Zwecke saugt man mittelst des Aspirators Luft hindurch und bestimmt deren Sauerstoffgehalt mit frischer Pyrogallussäurelösung. Ist derselbe nicht 21 Proc., so ist die Bürette unbrauchbar. Man muss jedoch bei der Absorption des Sauerstoffes der Luft wiederholt (5—6 mal) nach jeweiligem heftigen Schütteln die Absorptionsflüssigkeit aufsteigen lassen. — Man kann sich von dem dichten Schluss der Hähne auch schon dadurch überzeugen, dass man nach der Absorption eines der drei Bestandtheile und nach der völligen Verdrängung des Absorptionsmittels durch Wasser abliest, hierauf das Wasser absaugt, durch frisches Wasser ersetzt und abermals abliest.

Hat man sich auf diese Weise von der Tadellosigkeit der Bürette überzeugt, so prüft man den ganzen Apparat auf dichten Schluss. Zu diesem Zwecke verbindet man die mit Wasser gefüllte Bürette, wie schon angegeben, mit der Gasleitung einerseits und mit der Saugflasche andererseits, während die Hähne der Bürette geschlossen sind. Alsdann lässt man das Wasser aus *D* stetig abfliessen, öffnet die beiden Hähne der Bürette, so dass das Wasser aus derselben auszufliessen beginnt und dreht alsdann rasch den Dreiweghahn zu. Es darf nun das Wasser in der Bürette nur noch ein wenig sinken, um alsdann auf demselben Niveau stehen zu bleiben. — Nunmehr sperrt man Kautschukschlauch *O* oder *M* (Fig. 14) durch einen Schraubenquetschhahn luftdicht ab und wiederholt das vorige Experiment, d. h. man öffnet Hahn *a*, giebt Hahn *b* die Stellung, bei welcher er mit dem Trichteraufsatze communicirt und dreht ihn, sowie das Wasser in der Bürette in's Fliessen kommt, in der Weise, dass die Bürette mit der abgesperrten Schlauchleitung *M*—*O* in Verbindung

kommt. Wenn jetzt das Wasser noch weiter fliesst, so schliesst die Schlauchleitung nicht dicht.

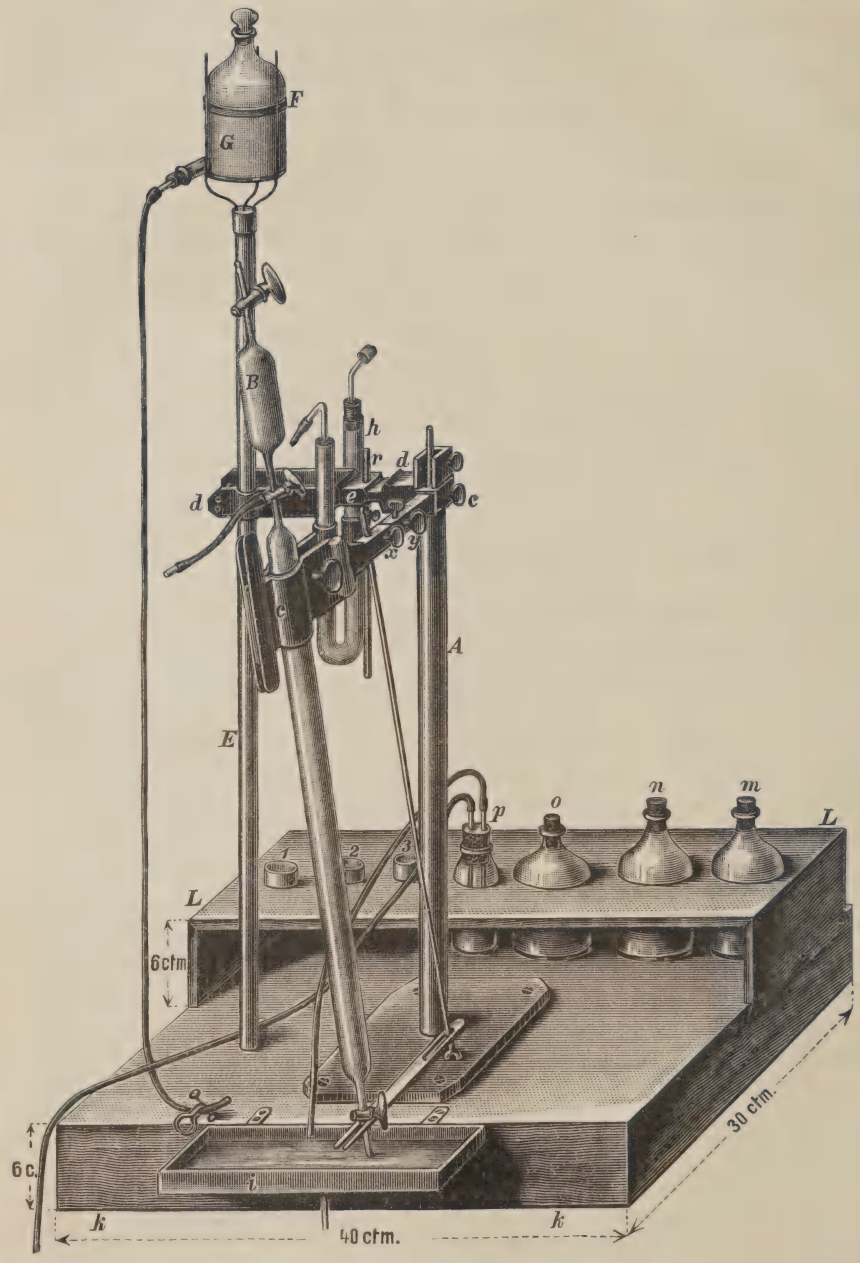
Was das Absaugen der jeweiligen Absorptionsflüssigkeiten betrifft, so erfordert dasselbe ziemlich gute Lungen, wenn man sich der vom Verfertiger der Bürette gelieferten ziemlich grossen Flasche *S* (Fig. 12) bedient. Namentlich das Absaugen der Kupferlösung wird schwer, weil nunmehr das Gas im Innern bedeutend unterhalb des Atmosphärendruckes sich befindet. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes ersetzt man die kleine Woulff'sche Saugflasche durch einen gewöhnlichen schmalen Standcylinder von etwa 75 ccm Inhalt. Bei dem geringen Inhalte dieses Cylinders gelingt es mit grösster Leichtigkeit, durch kurzes Ansaugen in ihm die Luft etwas zu verdünnen, so dass beim nunmehrigen Oeffnen des unteren Hahnes der Bürette die Absorptionsflüssigkeit ohne Schwierigkeit und sehr rasch abgesaugt werden kann. Von Wichtigkeit ist natürlich, dass die Temperatur des in der Bürette eingeschlossenen und abgelesenen Gases nicht wesentlich die normale Temperatur überschreite. Zu diesem Zwecke ist der Bürette ein äusserer Glasmantel beigegeben, welcher eine Luftkühlung bewirken und das directe Anfassen der Bürette vermeiden soll. Indessen kann ich diesen Mantel nicht praktisch finden. Er erschwert die leichte Handhabung der Bürette, wie sie zu möglichst rascher Ausführung der Analyse erforderlich ist. Ich — und mit mir wohl die meisten Fabrikchemiker — wende desshalb stets die Bürette ohne äusseren Glasmantel an, prüfe dagegen die Temperatur des aus *C* fliessenden Wassers von Zeit zu Zeit mit dem Thermometer und erneuere, wenn nöthig, häufig das Wasser in *C*[1]). Sollte die Bürette durch strahlende Ofenwärme sich merkbar erwärmen, so kühlt man dieselbe vor Beginn jeder Analyse und jeder Ablesung mit dem Wasser von *C* ab. Auf diese Weise gelingt es vollkommen, für die Praxis verwerthbare Resultate zu erhalten, ohne dass man allzu ängstlich wegen der Normaltemperatur zu sein brauchte.

Hat man mit der Bunte'schen Bürette Gase zu untersuchen, welche nur eine relativ schwache Aspiration ausüben (z. B. die Rauchgase der Dampfkesselfeuerungen), so ist natürlich die Anwendung der Saugflasche nicht absolut nothwendig. Man kann in diesem Falle zweckmässig sich der Kautschukpumpe bedienen, welche der Verfertiger der Bürette mit den übrigen Utensilien liefert[2]). Am einfachsten ist die Manipulation mit der Bürette dann, wenn das Gas unter genügendem Druck steht, so dass

[1]) Die Flasche *C* ist wegen ihres erhöhten Standpunktes weit eher den warmen, von Oefen etc. kommenden und in die Höhe steigenden Luftströmen ausgesetzt als die Bürette selbst.

[2]) Der Preis für den vollständigen Apparat nebst Absorptionsflüssigkeiten, Kautschukpumpe, Stativ etc. etc. beträgt ca. 45—50 M. Eine Bürette allein kostet, je nach dem jährlichen Bedarf, 15—12 M.

Fig. 15.



es genügt, oben durch den Dreiweghahn das Gas ein- und unten durch den Hahn ausströmen zu lassen, bis alle Luft sicher aus der Bürette verdrängt ist.

Die Bunte'sche Bürette mit ihrer ganzen Ausrüstung hat in eine bequeme, transportable Form E. Büchner[1]) gebracht. Wir können dessen Apparat, der nachstehende Einrichtung zeigt, aus eigenem Gebrauche bestens empfehlen.

Auf der aus Eichenholz gefertigten Bodenplatte *k* befindet sich an der hinteren Seite der Blechaufsatz *L*, welcher die Reagentienflaschen *m*, *n*, *o*, die Absaugflasche *p* und die Porzellantiegelchen 1, 2, 3 enthält. Auf die Platte fest aufgeschraubt ist das Gestell *A*, an dieses anschraubbar sind die Klammern *c*—*c* und *d*—*d*. Klammer *c* trägt die Bürette, ist bei *x* drehbar und festzustellen mit Schraube *y*. An dem vorderen Ende der Klemme sind Handhaben angebracht zum bequemen Drehen der Bürette. Klammer *d* trägt bei *r* an einer stellbaren Stange die *U*-Röhre *h*, die mit etwas Wasser und Watte gefüllt ist, ferner durch die stellbare Stange *E* und den Korb *F* die Wasserflasche *G*. *I* ist ein kleines Ablaufgefäss aus Zinkblech, für die verbrauchten Reagentien. Das Ganze ist leicht transportabel und alles Nöthige für eine Gasanalyse hat man compact zusammen.

2. Der Orsat'sche Apparat.

Derselbe existirt in verschiedenen Formen, von welchen die von Fischer modificirte hier beschrieben ist[2]). Der Apparat (Fig. 16) ist des bequemeren Transportes halber in einem tragbaren Holzkasten befestigt. Die Bürette *A* ist in ihrem unteren Theile, welcher von 0—40 ccm geht, der genaueren Ablesung halber verengt und in $^1/_5$ ccm eingetheilt, während der obere weitere Theil in ganze Cubikcentimeter getheilt ist. Die Bürette befindet sich in einem weiteren Glascylinder und steht unten mittelst eines Kautschukschlauches mit der Flasche *E* in Verbindung.

B, *C* und *D* sind die Gefässe, worin die Absorptionsmittel sich befinden. Sie enthalten, um die Absorptionsfläche zu vermehren, eine grosse Zahl enger Glasröhren und werden mit den Flüssigkeiten aus den hinter ihnen liegenden Gefässen gefüllt (s. unten). Die Hähne *a*, *b* und *c* sind gewöhnliche, der Hahn *d* ist ein Dreiweghahn, wie ihn auch die Bunte'sche Bürette hat.

---

[1]) Gef. Privatmittheilung desselben an den Herausgeber.

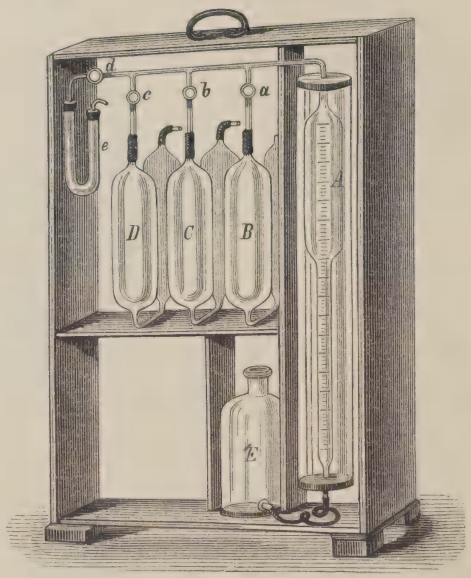
[2]) Andere ebenfalls sehr gebräuchliche Constructionen des Orsat'schen Apparates rühren von Rob. Muencke in Berlin und von Aron-Seeger her. Die Muencke'sche Modification ähnelt der Fischer'schen, während bei dem Aron-Seeger'schen Apparat die Absorptionsgefässe *B*, *C*, *D* nicht von hinter ihnen liegenden Gefässen, sondern von unter ihnen befindlichen Woulff'schen Flaschen die Absorptionsflüssigkeiten erhalten.

Das *U*-Röhrchen *e* ist locker mit Watte gefüllt, um den Staub aus dem Glase, welcher auch den dichten Schluss der Hähne leicht alteriren kann, abzuhalten. Das Röhrchen enthält unten etwas Wasser, um das durchstreichende Gas mit Wasserdampf zu sättigen.

Durch entsprechende Drehung des Dreiweghahnes *d* kann *e* mit *A* oder die äussere Atmosphäre mit *e* oder *A* communiciren.

Beim Gebrauche des Apparates hat man zunächst die Absorptionsflüssigkeiten aus den hinten liegenden Gefässen in die vorderen *B*, *C* und *D* zu bringen. Zu diesem Zwecke schliesst man die Hähne *a*, *b* und *c* und giebt dem Dreiweghahn die Stellung, bei welcher Bürette *A* durch

Fig. 16.



seine Längsbohrung mit der äusseren Luft in Verbindung steht. Durch Heben von *E* füllt man die Bürette mit Wasser. Nun schliesst man *d* gegen *A* ab, senkt wieder die Flasche *E* und öffnet den Hahn *a*. Das Wasser wird jetzt aus der Bürette wieder nach *E* fliessen und in Folge des hierdurch entstehenden luftverdünnten Raumes die Absorptionsflüssigkeit (Kalilauge) aus dem hinten liegenden in das vordere Gefäss *B* steigen. Man schliesst den Hahn *a*, sowie die aufsteigende Flüssigkeit eine dicht unter dem Hahne befindliche Marke erreicht hat. In gleicher Weise wird *C* mit Pyrogallussäure und *D* mit Kupferchlorürlösung gefüllt.

Man giebt nun dem Dreiweghahn *d* die Stellung, bei welcher *e* (also auch mittelbar der Raum, welchem das Gas entnommen wird) durch die Längsbohrung von *d* mit der äusseren Luft in Verbindung steht. Die

äussere Spitze des Dreiweghahnes steht mittelst Kautschukschlauches mit einer Kautschukpumpe (oder einem gewöhnlichen Aspirator) in Verbindung. Man entfernt nun zunächst die Luft aus den Leitungen, indem man durch rasch aufeinanderfolgendes Pressen der Kautschukpumpe das Gas ansaugt.

Nun stellt man den Dreiweghahn *d* so, dass *e* und *A* in Verbindung stehen und senkt die Flasche *E*. Das aus der Bürette in die Flasche strömende Wasser saugt das Gas an. Sowie das Gas den Nullpunkt erreicht hat, schliesst man Hahn *d*.

Nunmehr wird Hahn *a* geöffnet und die Flasche *E* wieder gehoben. Das in die Bürette von Neuem fliessende Wasser drängt das Gas nach *B* hinüber. Man lässt das Wasser in der Bürette so lange steigen, bis es beinahe das obere Ende der Theilung erreicht hat. Alsdann senkt man wieder die Flasche *E* und wiederholt das Heben und Senken rasch hintereinander ein paar Male, so dass das Gas mit der absorbirenden Flüssigkeit genügend in Berührung kommt. Schliesslich senkt man Flasche *E* wieder und hält sie derart, dass das Niveau des in ihr befindlichen Wassers auf gleicher Höhe mit dem Niveau des Wassers in *A* der Bürette steht, schliesst Hahn *a* und liest ab. Sind jetzt noch 91,2 Proc. Gas vorhanden, so waren 8,8 Proc. Kohlensäure im Gase enthalten. Auf dieselbe Weise werden Sauerstoff und Kohlenoxyd bestimmt.

Man hat beim Gebrauche des Orsat'schen Apparates sich davor zu hüten, dass man die Absorptionsflüssigkeit nicht über die Marke hinaus in das capillare horizontale Zuleitungsrohr steigen lässt. Ist dieses Malheur jedoch passirt, so lässt man mittelst des Dreiweghahnes *d* die Bürette mit der äusseren Luft communiciren und stellt die Flasche *E* möglichst hoch. Indem man letztere mit Wasser wiederholt nachfüllt, reinigt man das horizontale Capillarrohr von der hineingerathenen Absorptionsflüssigkeit.

Die Hauptcalamität beim Arbeiten mit dem Orsat'schen Apparat ist das häufige Undichtwerden der Hähne. Man hat desshalb die Glashähne *a*, *b* und *c* durch einfache Quetschhähne ersetzt, hiermit indessen das Uebel nur vermehrt. Dr. Seyberth, Chemiker in den Farbwerken zu Höchst, wendet Hähne von Rothguss an.

Eine Combination des Orsat'schen Apparates mit der Bunte'schen Bürette hat neuerdings Binder (Chem. Z. **1891**, 617) angegeben. (Nähere Beschreibung siehe 3. Band der „Untersuchungsmethoden".)

3. Lunge's Nitrometer[1]).

Ein ausserordentlich werthvoller und desshalb in der Technik ganz allgemein verbreiteter Apparat ist Lunge's Nitrometer in seinen verschie-

[1]) Lunge's Handbuch der Sodafabrikation I, S. 59 u. II, S. 932. Taschenbuch S. 116.

denen Modificationen. Es dürfte kaum einen zweiten technisch-analytischen Apparat geben, der bei gleich angenehmer Handhabung so vielfacher praktischer Anwendungen fähig ist. Zahlreich sind seine in der Literatur bekannt gewordenen Anwendungen, noch zahlreicher jedenfalls die nicht veröffentlichten, welche fast jedes einzelne technische Laboratorium von demselben zu machen weiss.

Das Nitrometer wird in zwei verschiedenen Modificationen, als „Säure-Nitrometer" und als „Salpeter-Nitrometer" angewendet. Letzteres findet bei dem Abschnitte „Salpetersäure" (Prüfung des Chilisalpeters) Besprechung. Ersteres, welches ursprünglich hauptsächlich zur Analyse der Nitrose (siehe Schwefelsäurefabrikation) bestimmt war, hat folgende Einrichtung.

Fig. 17.

Ein in $^1/_5$ ccm getheiltes Rohr endigt oben in einen Trichter. Der Trichter besitzt einen Dreiweghahn, wie wir solchen bereits bei Beschreibung der Bunte'schen Bürette und des Orsat'schen Apparates zur Genüge kennen lernten. An den Hahnschlüssel des Dreiweghahnes ist noch ein Kautschukrohr mit Schrauben-Quetschhahn und ein kurzes Glasrohr angesetzt. Die Theilung des Messrohrs beginnt von dem Hahne selbst an (oder bei den neueren Nitrometern etwas unterhalb des Hahnes) und geht von oben nach unten.

Das Messrohr *a* sitzt in einer Klammer, welche man durch eine Feder augenblicklich öffnen und somit das Rohr wieder ausheben kann. Eine andere, an demselben Stativ gleitende Klammer trägt ein einfaches cylindrisches und verjüngtes Glasrohr *b* („Niveaurohr") von gleichem Inhalte

und nahezu gleichem Durchmesser wie das Messrohr. Die unteren Enden beider Röhren sind durch einen starkwandigen Kautschukschlauch verbunden. Das Rohr *b* ist in seiner Klammer mit Reibung auf und nieder zu verschieben.

Um nun den Apparat — zunächst für die Untersuchung der Nitrose — zu gebrauchen, stellt man *b* so, dass sein unteres Ende etwas höher als der Hahn von *a* steht und giesst bei offenem Hahne Quecksilber durch *b* ein, bis es eben in den Trichter von *a* eingedrungen ist; da es unten in *a* einfliesst, legt es sich ohne alle Luftblasen an die Wände an. Man schliesst dann den Hahn, lässt das im Trichter stehende Quecksilber durch die seitliche Bohrung des Hahnes abfliessen, stellt *b* tiefer und den Dreiweghahn schief, so dass keine seiner Bohrungen in Thätigkeit tritt.

Nun lässt man aus einer in Hundertstel getheilten 1 ccm-Pipette die Nitrose in den Glasbecher einfliessen (bei sehr starken Nitrosen nimmt man nur 0,5 ccm, bei schwächeren 2—5 ccm), senkt das Niveaurohr *b* hinreichend, öffnet den Hahn vorsichtig, so dass die Nitrose eingesaugt wird, aber keine Luft mitkommt, giesst 2—3 ccm reine von Stickstoffsäuren absolut freie Schwefelsäure in den Becher, saugt diese in das Nitrometer und wiederholt dasselbe mit 1—2 ccm Schwefelsäure. Dann bringt man die Gasentwicklung in Gang, indem man das Rohr *a* aus der Klammer nimmt, mehrmals fast horizontal hält und plötzlich aufrichtet, so dass sich Säure und Quecksilber gut mischen. Dann schüttelt man 1—2 Minuten, bis sich kein Gas mehr entwickelt.

Man stellt nun beide Schenkel so, dass das Quecksilber im Niveaurohr *b* um so viel höher als im Messrohr *a* steht, als nöthig ist, um die Säureschicht in *a* zu compensiren. Man kann etwa 1 mm Quecksilber auf 7 mm Säure in *a* rechnen. Die genaue Einstellung kann man erst vornehmen, wenn das Gas die Temperatur der Umgebung angenommen und der Schaum sich gesetzt hat. Man liest dann das gebildete Volumen Stickoxyd ab, ebenso die Temperatur eines dicht daneben hängenden Thermometers und den Barometerstand.

Um sich zu überzeugen, dass man keinen merkbaren Fehler in der Einstellung gemacht habe, öffnet man den Hahn, wobei das Niveau in *a* sich nicht verändern soll. Steigt es, so war zu viel Druck gewesen und man müsste die frühere Ablesung etwas vergrössern; fällt es, so müsste man etwas abziehen, also stets im umgekehrten Sinne der Niveau-Aenderung. Man kann auch vor Oeffnung des Hahnes ein wenig Säure in den Becher geben, welche bei zu geringem Drucke schnell in das Rohr *a* eingesaugt, bei zu grossem Drucke gehoben werden würde; bei geschickter Manipulation (rechtzeitigem Schliessen des Hahnes) kann man den Versuch dann noch corrigiren.

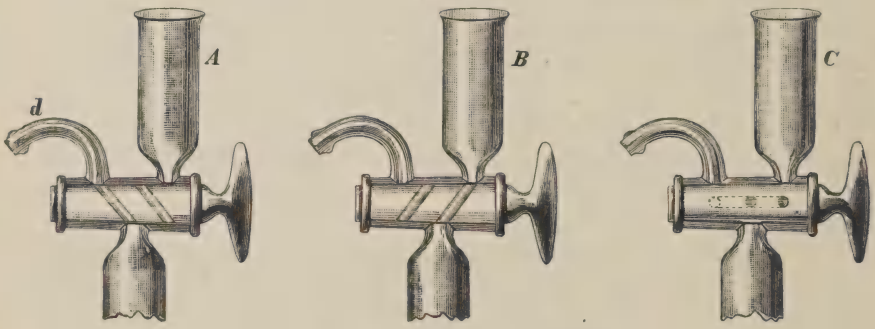
Nach Beendigung desselben senkt man erst das Messrohr *a*, damit

beim Oeffnen keine Luft eindringt, öffnet dann den Hahn, drückt durch Heben des Niveaurohres *b* das Gas hinaus und sämmtliche Säure in den Becher und stellt nun den Hahn so, dass die Säure aus der axialen Bohrung desselben in ein untergehaltenes Gläschen abfliesst; den letzten Rest saugt man durch etwas Fliesspapier ab. Das Nitrometer ist dann für den nächsten Versuch bereit.

Man muss stets untersuchen, ob der Hahn gasdicht schliesst, was ohne Einfetten (am besten mit Vaselin) kaum der Fall sein wird. Es darf kein Fett in die Bohrung hinein und mit der Säure in Berührung kommen, sonst bildet sich ein Schaum, der sich sehr langsam absetzt. (Die weiteren Einzelheiten der Berechnung der Stickstoffverbindungen aus dem gefundenen Volumen siehe bei „Schwefelsäure".)

Lunge[1]) hat seinem Nitrometer durch Anbringung des Friedrichs'schen Patenthahnes eine weitere Vervollkommnung gegeben.

Fig. 18.



Bei der Analyse von Nitrose, Salpeter etc., wo die Reaction im Messrohr stattfindet, stellt man zuerst wie bei *C*, bringt die Substanz in den Becher, führt sie in Stellung *B* in das Rohr ein, stellt wieder wie in *C* und führt die Analyse aus. Nach beendeter Analyse lässt man bei Stellung *A* durch Heben des Niveaurohres das Gas und hierauf die Säure durch das Ansatzrohr *d* ausfliessen.

Wird die Reaction nicht im Messrohre, sondern im Zersetzungsfläschchen (siehe unten) vorgenommen (Analyse von Chlorkalk, Braunstein, Wasserstoffsuperoxyd, Kohlensäure-, Ammoniak-, Harnstoffbestimmung, Titerstellung von Chamäleon etc.), so verbindet man in der Stellung *A* das Zersetzungsfläschchen mit dem Ansatzrohre *d*, giebt einen Augenblick die Stellung *B*, um das Quecksilber resp. Wasser im Messrohr auf 0° zu stellen, führt wieder in Stellung *A* zurück und nimmt die Analyse vor.

Ausser zur Untersuchung der Nitrose wird das Säure-Nitrometer ganz

[1]) Ber. **1888**, 376.

allgemein in den Dynamitfabriken zur Untersuchung des Nitroglycerins, wie es als solches in der Fabrikation oder durch Extraction aus Dynamiten gewonnen wird, angewendet. Die directe Analyse der Dynamite und des Pyroxylins im Nitrometer, welche bisher wegen der beim Auflösen resp. Zergehen dieser Substanzen in concentrirter Schwefelsäure nicht zu vermeidenden Verluste an salpetrigen Dämpfen nicht vorgenommen werden konnte, ist nun in Folge einer von Lunge am Apparate vorgenommenen kleinen Modification[1]) sehr leicht ausführbar.

Wo man bei unmittelbarer Berührung der zu analysirenden Substanz mit dem Quecksilber eine chemische Zersetzung desselben zu befürchten hätte, verbindet man das Nitrometer mittelst Gummischlauches mit einem kleinen, bereits erwähnten Zersetzungsgefäss, in welches die zu prüfende Substanz kommt, während ein im Zersetzungsgefäss stehendes inneres Röhrchen (ähnlich wie beim Scheibler'schen Calcimeter) die Zersetzungsflüssigkeit aufnimmt. Das Nitrometer in dieser Modification ist vorzüglich geeignet zur Werthbestimmung des Chlorkalkes[2]), wobei ein gewisses Volumen der trüben Chlorkalklösung im äusseren Raume des Zersetzungsgefässes und ein zur Zersetzung mehr als hinreichendes Volumen Wasserstoffsuperoxyd im inneren Röhrchen sich befindet. Aus dem entwickelten Sauerstoffvolumen berechnet man den Gehalt an wirksamem Chlor im Chlorkalk.

Ebenso kann man mittelst des mit Zersetzungsgefäss verbundenen Nitrometers sehr elegant den Harnstoff im Harne bestimmen, indem man 2 ccm Harn mit 10 ccm unterbromigsaurem Natron zersetzt und den gebildeten Stickstoff misst. Allen[3]) nimmt die Zersetzung des Harnes im Nitrometer selbst vor, indem er dasselbe statt mit Quecksilber mit Salzlösung als Sperrflüssigkeit füllt.

Zur bequemen Analyse des Wasserstoffsuperoxydes im Nitrometer benutzt man die chemische Wirkung einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von Kaliumpermanganat auf Wasserstoffsuperoxyd nach der Formel:

$$2\,K\,Mn\,O_4 + 5\,H_2\,O + 3\,H_2\,SO_4 = K_2\,SO_4 + 2\,Mn\,SO_4 + 8\,H_2\,O + 10\,O.$$

Der gebildete Sauerstoff wird im Nitrometer gemessen. Auch hier kann man wieder die Zersetzung entweder in einem besonderen kleinen Zersetzungskölbchen oder in dem Nitrometer selbst vornehmen, welches alsdann Bittersalz- oder Glaubersalzlösung als Sperrflüssigkeit enthält.

Ebenso gut lässt sich das Nitrometer zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten, des Ammoniaks in seinen fixen Salzen, der Salpetersäure in Nitraten verwenden, wobei im letzteren Falle entweder das im

[1]) Chem. Ind. **1886**, 274.
[2]) Lunge, Ber. **19**, 868. Einzelheiten siehe bei „Chlorkalk".
[3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **1885**, 178.

Zersetzungskölbchen nach Grandeau-Schlösing entwickelte Stickoxyd oder das im Nitrometer — gerade wie bei der Analyse der Nitrose — direct erhaltene Stickoxyd gemessen wird.

Das Nitrometer kann endlich zur Bestimmung in Wasser gelöster Gase (bei Mineralwasseranalysen etc.) und zur ohne Anwendung einer Wage möglichen Controlirung des Säure-Titers dienen. Man braucht nur ein abgemessenes Volumen der zu prüfenden titrirten Säure im Zersetzungskölbchen des Nitrometers mit überschüssigem, reinem, kohlensaurem Natron zusammenzubringen und die entwickelte Kohlensäure auf 0° und 760 mm Barometerstand zu reduciren, um zu wissen, ob das für richtig titrirte Säure erforderliche Volumen erhalten wurde.

Fig. 19.

Hempel[1]) weist auf einen Uebelstand von Lunge's Nitrometer bei Untersuchung des Guhrdynamites und Salpeters hin: die Ausscheidung fester Körper (Kieselsäure und Salze), welche eine Erkennung der Quecksilberkuppe nach kurzer Zeit unmöglich und selbst nach langem Stehen schwierig machen. Durch Anwendung eines besonderen, vom Messrohre getrennten Reactionsgefässes (siehe bei „Nitrose" im Abschnitte „Schwefelsäure") hat Lunge neuerdings diesen Nachtheil vollkommen zu beseitigen gewusst.

Ebenso hat Lunge[2]), um die Anwendung zweier verschiedener Nitrometer für Säure und Salpeter entbehrlich zu machen, nebenstehende Form des Messrohres vorgeschlagen.

Das Rohr ist hier oben enger und in 0 bis 50 ccm getheilt, erweitert sich dann kugelförmig und ist unten wieder in 100 bis 130 ccm getheilt. Ein solches Instrument lässt sich gleich gut zur Messung kleinerer und grösserer Gasvolume anwenden, ohne eine unhandliche Länge zu bekommen. Gelangt man bei einem Versuche zufällig in die ungetheilte Strecke von 50 bis 100 ccm, so muss man einen neuen Versuch mit etwas mehr oder weniger Substanz machen; für gewöhnlich wird man aber schon vorher wissen, wie man sich einzurichten hat.

4. Das Knop-Wagner'sche Azotometer[3]).

Behandelt man eine wässerige Lösung eines Ammoniaksalzes mit einer Lösung von unterbromigsaurem Natron, so bildet sich Bromnatrium und

[1]) Z. anal. Chem. **1887,** 512.

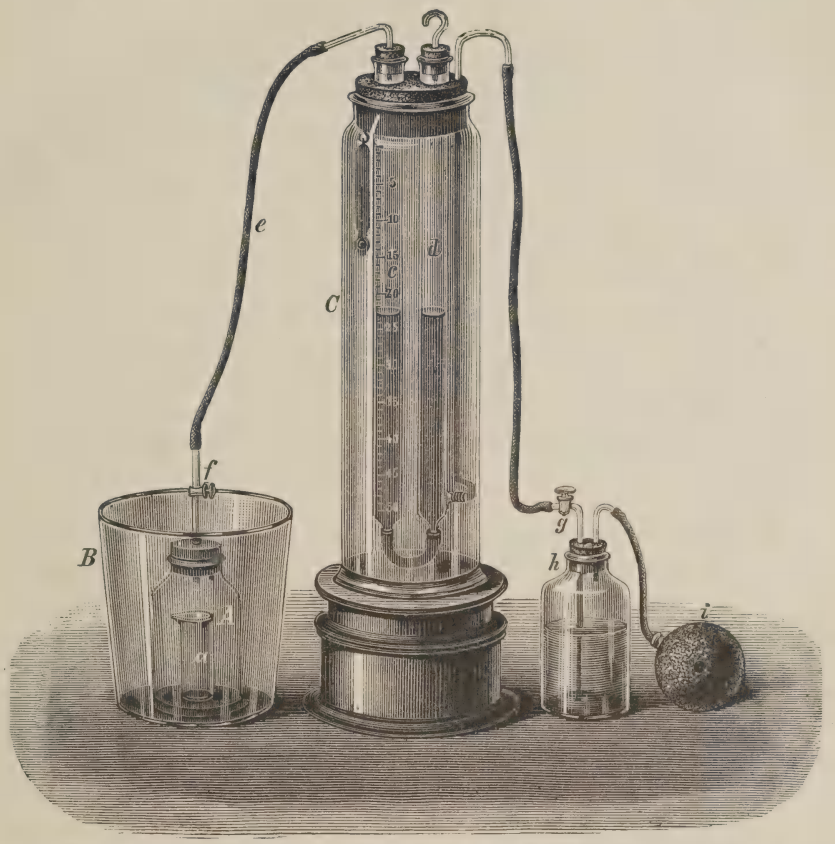
[2]) Z. angew. Chem. **1890,** 227.

[3]) W. Knop, Chem. CBl. **1860,** 244. Z. anal. Chem. **9,** 225 u. **14,** 247. E. Dietrich, Z. anal. Chem. **5,** 36. P. Wagner, Z. anal. Chem. **13,** 383 u. **15,** 250.

sämmtlicher Ammoniakstickstoff wird als solcher ausgeschieden. Auf dieser Reaction beruht das Azotometer.

A (Fig. 20) ist ein zur Aufnahme der Bromlauge [1]) dienendes Zersetzungsgefäss, auf dessen Boden das etwa 20 ccm fassende Cylinderchen *a* festgeschmolzen ist. In letzteres kommt die Ammoniaksalzlösung. Das grosse Glasgefäss *B* dient zur Aufnahme von ca. 4 Liter Wasser, welche das

Fig. 20.



Entwicklungsgefäss vor und nach der Zersetzung auf die gleiche Temperatur bringen sollen. Der Hals des Entwicklungsgefässes ist rauh geschliffen, damit eine Verschiebung des tief einzudrückenden Kautschukstopfens unmöglich wird. *C* ist ein hoher, mit Wasser und etwas Salzsäure (letztere zur Verhütung von Pilzbildung) gefüllter Cylinder, dessen

[1]) Die Bereitung derselben siehe im folgenden Abschnitte „Indicatoren und Lösungen".

Deckel die communicirenden Büretten *c* und *d* und ein kleines Thermometer trägt. Die Büretten und das sie speisende Gefäss *h* sind mit Wasser (das man etwas färben kann) gefüllt.

Mit dem Azotometer kann man den Ammoniak-Stickstoff sehr exact bestimmen, vorausgesetzt, dass man genau nach der Vorschrift arbeitet, welche P. Wagner[1]) giebt. Man verfährt nach ihm wie folgt. In das festgeschmolzene Cylinderchen *a* des Gefässes *A* werden 10 ccm der zu prüfenden Ammoniaksalzlösung gebracht und mittelst eingelegten Trichters 50 ccm Bromlauge in den weiteren Raum des Zersetzungsgefässes gegossen. Nachdem der Kautschukstopfen fest eingedrückt ist, wird das Gefäss in den mit etwa 4 l Wasser gefüllten Behälter eingesetzt. Der Glashahn *f* wird darauf etwas gelöst, die Büretten *c d* durch Zusammendrücken des Kautschukballons *i* unter gleichzeitigem Oeffnen des Glashahns *g* gefüllt und durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsspiegel auf 0 eingestellt. Nach etwa 10 Minuten wird der (etwas gefettete) Glashahn *f* wieder fest eingedrückt und geöffnet gehalten, so dass die im Gefässe *A* eingeschlossene Luft mit *c* in Communication bleibt. Man wartet etwa 5 Minuten und beobachtet dann, ob der Flüssigkeitsspiegel in *c* gestiegen ist; ist dies der Fall, so wird der Glashahn *f* nochmals gelüftet, wieder eingedrückt und abermals 5 Minuten gewartet. Ist der Flüssigkeitsstand auf 0 stehen geblieben, so hat das Entwickelungsgefäss mit seinem Inhalt (unter gleichzeitiger durch die Bromnatronlauge bewirkter Kohlensäureabsorption aus der eingeschlossenen Luft) die Temperatur des umgebenden kalten Wassers angenommen.

Man lässt nun durch Oeffnen des Glashahns *g* etwa 30—40 ccm Flüssigkeit abfliessen, nimmt das Entwickelungsgefäss aus dem Wasser, neigt es, so dass von dem Inhalte des Cylinderchens *a* ein kleiner Theil ausfliesst, dessen Vermischung mit der Bromlauge man durch Schwenken befördert, wiederholt dies, bis der grösste Theil der ammoniakhaltigen Flüssigkeit ausgeflossen und zersetzt ist. Darauf schliesst man den Glashahn *f*, schüttelt das Zersetzungsgefäss heftig, öffnet *f*, um den freigewordenen Stickstoff austreten zu lassen, schliesst wieder und schüttelt nochmals, bis beim Oeffnen des Glashahns der Wasserspiegel in *c* nicht mehr sinkt (ein dreimaliges heftiges Schütteln ist gewöhnlich ausreichend) und stellt das Entwickelungsgefäss wieder in das Kühlwasser. Nach etwa 15—20 Minuten hat das Entwickelungsgefäss mit seinem Inhalt wieder die frühere Temperatur (nämlich die des Kühlwassers) angenommen, während das in *c* eingetretene Gas die durch das eingehängte Thermometer angezeigte Temperatur des im Cylinder *c* befindlichen Wassers erhalten hat. Nachdem durch Ablassen bei *g* der Flüssigkeitsstand in *c* und *d* gleichgestellt ist,

---

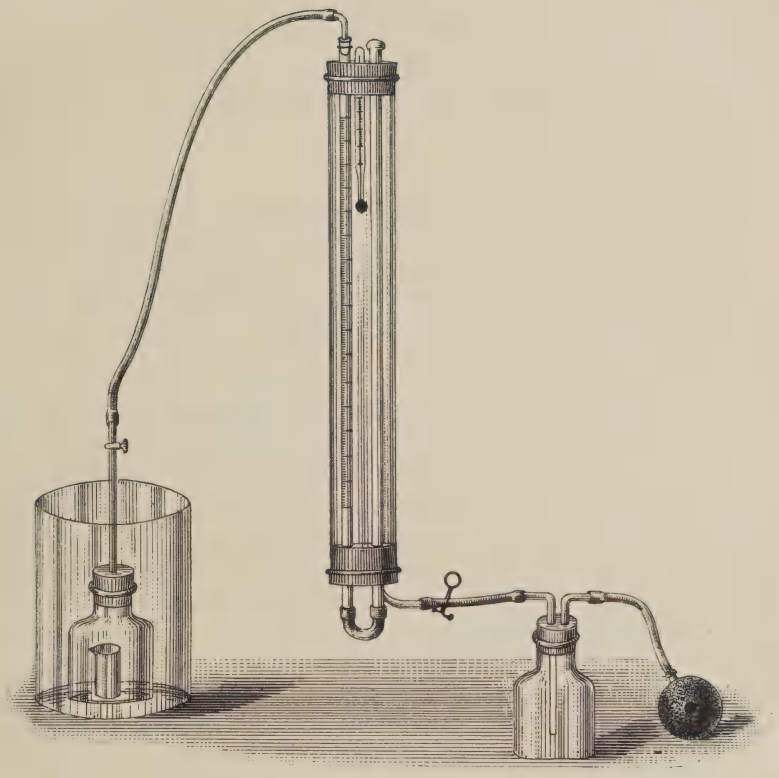
[1]) Lehrbuch der Düngerfabrikation. Braunschweig 1877 S. 161.

wird das entwickelte Stickstoffvolumen, die Temperatur des im Cylinder *C* enthaltenen Wassers, sowie der Barometerstand notirt und unter Benutzung der nachfolgenden Dietrich'schen Tabelle das Gewicht des Stickstoffs berechnet.

Beispiel der Berechnung. Es sei gefunden:

Entwickeltes Stickgas	22 ccm
Temperatur	16°
Barometerstand . . .	756 mm

Fig. 21.



so sind nach Tabelle I (S. 72 u. 73) in der Flüssigkeit des Zersetzungsgefässes gelöst geblieben: 0,58 ccm Stickstoff und beträgt das Gewicht von 1 ccm des gefundenen Stickstoffvolumens nach Tabelle II 1,15969 mg. Das Gewicht der aus der angewendeten Substanz erhaltenen (22,0 + 0,58) = 22,58 ccm Stickstoff beträgt demnach 26,19 mg.

Nach Lunge[1]) ist es ganz unnöthig, sich zur Correction für die „Ab-

[1]) Chem. Ind. **1885**, 165.

I. Dietrich's Tabelle für die

in 60 ccm Entwickelungsflüssigkeit (50 ccm Brom-Natronlauge und 10 ccm Wasser) bei einem Entwickelung von 1

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Absorbirt	0·06	0·08	0·11	0·13	0·16	0·18	0·21	0·23	0·26	0·28	0·31
Entwickelt	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Absorbirt	0·68	0·71	0·73	0·76	0·78	0·81	0·83	0·86	0·88	0·91	0·93
Entwickelt	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61
Absorbirt	1·31	1·33	1·36	1·38	1·41	1·43	1·46	1·48	1·51	1·53	1·56
Entwickelt	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Absorbirt	1·93	1·96	1·98	2·01	2·03	2·06	2·08	2·11	2·13	2·16	2·18

II. Dietrich's Tabelle für die Gewichte

in Milligramm bei einem Drucke von 720 bis 770 Millimeter

Millimeter

Temperatur nach Celsius.	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10°	1·13380	1·13699	1·14018	1·14337	1·14656	1·14975	1·15294	1·15613	1·15932	1·16251	1·16570	1·16889	1·17208
11°	1·12881	1·13199	1·13517	1·13835	1·14153	1·14471	1·14789	1·15107	1·15424	1·15742	1·16060	1·16378	1·16696
12°	1·12376	1·12693	1·13010	1·13326	1·13643	1·13960	1·14277	1·14593	1·14910	1·15227	1·15543	1·15860	1·16177
13°	1·11875	1·12191	1·12506	1·12822	1·13138	1·13454	1·13769	1·14085	1·14401	1·14716	1·15032	1·15348	1·15663
14°	1·11369	1·11684	1·11999	1·12313	1·12628	1·12942	1·13257	1·13572	1·13886	1·14201	1·14515	1·14830	1·15145
15°	1·10859	1·11172	1·11486	1·11799	1·12113	1·12426	1·12739	1·13053	1·13366	1·13680	1·13993	1·14306	1·14620
16°	1·10346	1·10658	1·10971	1·11283	1·11596	1·11908	1·12220	1·12533	1·12845	1·13158	1·13470	1·13782	1·14095
17°	1·09828	1·10139	1·10450	1·10761	1·11073	1·11384	1·11695	1·12006	1·12317	1·12629	1·12940	1·13251	1·13562
18°	1·09304	1·09614	1·09924	1·10234	1·10544	1·10854	1·11165	1·11475	1·11785	1·12095	1·12405	1·12715	1·13025
19°	1·08774	1·09083	1·09392	1·09702	1·10011	1·10320	1·10629	1·10938	1·11248	1·11557	1·11866	1·12175	1·12484
20°	1·08246	1·08554	1·08862	1·09170	1·09478	1·09786	1·10094	1·10402	1·10710	1·11018	1·11327	1·11635	1·11943
21°	1·07708	1·08015	1·08322	1·08629	1·08936	1·09243	1·09550	1·09857	1·10165	1·10472	1·10779	1·11086	1·11393
22°	1·07166	1·07472	1·07778	1·08084	1·08390	1·08696	1·09002	1·09308	1·09614	1·09921	1·10227	1·10533	1·10839
23°	1·06616	1·06921	1·07226	1·07531	1·07836	1·08141	1·08446	1·08751	1·09056	1·09361	1·09666	1·09971	1·10276
24°	1·06061	1·06365	1·06669	1·06973	1·07277	1·07581	1·07885	1·08189	1·08493	1·08796	1·09100	1·09404	1·09708
25°	1·05499	1·05801	1·06104	1·06407	1·06710	1·07013	1·07316	1·07619	1·07922	1·08225	1·08528	1·08831	1·09134
	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744

Millimeter

Absorption des Stickgases

specif. Gew. der Lauge von 1·1 und einer Stärke, dass 50 ccm 200 mg N entsprechen bei einer bis 100 ccm Gas.

12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
0·33	0·36	0·38	0·41	0·43	0·46	0·48	0·51	0·53	0·56	0·58	0·61	0·63	0·66
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
0·96	0·98	1·01	1·03	1·06	1·08	1·11	1·13	1·16	1·18	1·21	1·23	1·26	1·28
62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
1·58	1·61	1·63	1·66	1·68	1·71	1·73	1·76	1·78	1·81	1·83	1·86	1·88	1·91
87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
2·21	2·23	2·26	2·28	2·31	2·33	2·36	2·38	2·41	2·43	2·46	2·48	2·51	2·53

eines Cubikcentimeters Stickstoff

Quecksilber und bei den Temperaturen von 10 bis 25° Celsius.

Millimeter

746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
·17527	1·17846	1·18165	1·18484	1·18803	1·19122	1·19441	1·19760	1·20079	1·20398	1·20717	1·21036	1·21355	10°
·17014	1·17332	1·17650	1·17968	1·18286	1·18603	1·18921	1·19239	1·19557	1·19875	1·20193	1·20511	1·20829	11°
·16493	1·16810	1·17127	1·17444	1·17760	1·18077	1·18394	1·18710	1·19027	1·19344	1·19660	1·19977	1·20294	12°
·15979	1·16295	1·16611	1·16926	1·17242	1·17558	1·17873	1·18189	1·18505	1·18820	1·19136	1·19452	1·19768	13°
·15459	1·15774	1·16088	1·16403	1·16718	1·17032	1·17347	1·17661	1·17976	1·18291	1·18605	1·18920	1·19234	14°
·14933	1·15247	1·15560	1·15873	1·16187	1·16500	1·16814	1·17127	1·17440	1·17754	1·18067	1·18381	1·18694	15°
·14407	1·14720	1·15032	1·15344	1·15657	1·15969	1·16282	1·16594	1·16906	1·17219	1·17531	1·17844	1·18156	16°
·13873	1·14185	1·14496	1·14807	1·15118	1·15429	1·15741	1·16052	1·16363	1·16674	1·16985	1·17297	1·17608	17°
·13335	1·13645	1·13955	1·14266	1·14576	1·14886	1·15196	1·15506	1·15816	1·16126	1·16436	1·16746	1·17056	18°
·12794	1·13103	1·13412	1·13721	1·14030	1·14340	1·14649	1·14958	1·15267	1·15576	1·15886	1·16195	1·16504	19°
·12251	1·12559	1·12867	1·13175	1·13483	1·13791	1·13999	1·14408	1·14716	1·15024	1·15332	1·15640	1·15948	20°
·11700	1·12007	1·12314	1·12621	1·12928	1·13236	1·13543	1·13850	1·14157	1·14464	1·14771	1·15078	1·15385	21°
·11145	1·11451	1·11757	1·12063	1·12369	1·12675	1·12982	1·13288	1·13594	1·13900	1·14296	1·14512	1·14818	22°
·10581	1·10886	1·11191	1·11496	1·11801	1·12106	1·12411	1·12716	1·13021	1·13326	1·13631	1·13936	1·14241	23°
·10012	1·10316	1·10620	1·10924	1·11228	1·11532	1·11835	1·12139	1·12443	1·12747	1·13051	1·13355	1·13659	24°
·09437	1·09740	1·10043	1·10346	1·10649	1·10952	1·11255	1·11558	1·11861	1·12164	1·12467	1·12770	1·13073	25°
746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	

Millimeter

Temperatur nach Celsius.

sorption des Stickstoffes“ in der Bromnatronlauge (in Wirklichkeit für die Unvollständigkeit der Reaction) der Dietrich'schen Tabellen zu bedienen, vielmehr genügt ein Zusatz von 2,5 Proc. des Betrages der abgelesenen Zahl.

Baumann[1]), der bekanntlich in letzter Zeit wiederholt die gasvolumetrische Analyse mit Hülfe des Azotometers zu fördern gesucht hat, empfiehlt technischen Laboratorien folgende Vereinfachung des Wagner'schen Azotometers, die ohne Weiteres verständlich ist. Das Messrohr wird hier also durch eine gewöhnliche Quetschhahnbürette ersetzt und der mit Kühlmantel umgebene Messapparat mittelst einer Klammer an einem gewöhnlichen Stativ befestigt. Hat man viele Analysen auf einmal zu erledigen, so ist es rathsam, sich gleich 2 oder 3 solcher einfacher Azotometer zusammenzustellen. Man kann dann, während bei der einen Analyse der nöthige Temperaturausgleich erfolgt, mit dem zweiten und dritten Apparate eine neue Analyse beginnen. (Siehe Fig. 21 S. 71.)

Bei Benutzung des Azotometers ist ein Hauptgewicht auf Gleichhaltung der Temperatur im Entwickelungsgefäss und Messrohr während der ganzen Dauer des Versuches zu legen. Nimmt man den Inhalt des Entwickelungsgefässes nur zu 150 ccm an, so beträgt bei einer Temperaturschwankung von nur 1° der Fehler 0,5 ccm, bei 2° etwa 1 ccm. Dieser Fehler übt auf das Resultat der Analyse schon einen sehr bedeutenden Einfluss aus, besonders bei Entwickelung geringer Gasmengen, indem z. B. bei Entwickelung von 10 ccm Gas eine Abweichung von 5—10 Proc. der gesammten Gasmenge hervorgerufen wird (Baumann loc. cit.).

5. Apparate zur Bestimmung der Kohlensäure.

a) Der Baur'sche Apparat[2]).

Derselbe ermöglicht ein ausserordentlich rasches und bequemes Bestimmen der Kohlensäure in Carbonaten.

Er besteht aus folgenden wesentlichen Theilen: einem Gasmessrohr *c* mit einer oben anfangenden und unten mit etwa 130 ccm aufhörenden Theilung (Unterabtheilungen von 0,5 ccm). Dasselbe steckt zur Centrirung seiner Lage oben und unten in Korken. Dicht unter dem unteren Korke schneidet das Messrohr ab. Es ist umgeben von dem Kühlrohre *b*, welches sich unten verjüngt und in eine mit Hahn versehene Ausflussröhre endigt. Oben trägt es in einem Korke einen Einfülltrichter und eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, die mittelst Gummischlauches mit dem Entwickelungsgefäss *a* in Verbindung steht.

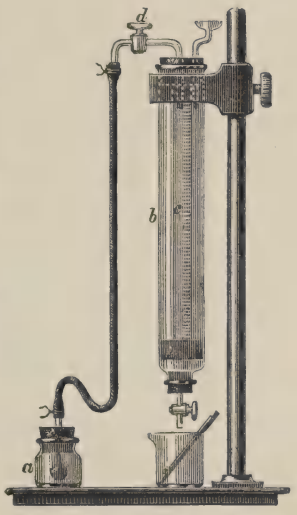
[1]) Z. angew. Chem. **1891,** 337.

[2]) Prof. Dr. R. Baur's D.R.P. 27498. Z. anal. Chem. **1884,** 371. J. pr. Chem. **1884,** 489 u. **1887,** 86.

Durch den Gummistopfen des letzteren geht eine Glasröhre, welche in der Mitte ihres über dem Stopfen herausragenden Theiles eine 1 mm weite Oeffnung hat, welche durch Darüberschieben eines Gummistückes geschlossen werden kann. Diese einfache Vorrichtung functionirt also als Ventil und ersetzt den früher von dem Erfinder an Stelle dessen an der rechtwinkligen Röhre angewandten Dreiweghahn[1]). Unten endigt die im Gummistopfen steckende Glasröhre in eine Kugel, welche in ihrer halben Höhe eine 10 mm weite Oeffnung besitzt.

Ausserdem sind dem Apparate beigegeben: eine Sperrflüssigkeit, das in der Zeichnung unter der Messröhre stehende, mit Thermometer versehene Gefäss, in welches man die Sperrflüssigkeit fliessen lässt, und ein schmaler Standcylinder mit einem Pipettenrohre, welches eine Marke trägt, zur Bezeichnung des Punktes, bis zu welchem man die zur Zersetzung benutzte Salzsäure (ca. 3 ccm) aufzusaugen hat.

Fig. 22.



Baur wägt nun jeweils so viel Substanz (Kalkstein, Soda etc.) ab, dass bei dem gerade herrschenden Barometer- und Thermometerstande die entwickelten und in der Messröhre gemessenen Cubikcentimeter Kohlensäure direct die Procente an dem massgebenden Bestandtheil (kohlensaurer Kalk, kohlensaures Natron etc.) angeben. Zu diesem Zwecke hat er verschiedene dem Apparate beigegebene Tabellen ausgerechnet, welche die Drucke von 710 bis 780 von je 5 zu 5 mm und die Temperaturen von 10 bis 20° C. von je $2^1/_2$ zu $2^1/_2$° berücksichtigen, so dass man in den Kreuzungspunkten die für jeden Fall abzuwägenden Mengen bis auf $^1/_2$ mg genau angegeben findet. (Näheres hierüber siehe unter „Kalkstein“, wo auch die für Kalkstein gültige Tabelle mitgetheilt ist.)

Die Manipulation mit dem Apparate ist nun folgende. Man entfernt das Entwickelungsgefäss vom Apparate und öffnet sein Kautschukventil durch Herunterschieben des Kautschukstückes (welches zweckmässig bei täglichem Gebrauche des Apparates zeitweise mit Seife eingerieben wird). Alsdann notirt man Temperatur und Druck, wägt die hieraus in der betr.

---

[1]) Die obenstehende Figur zeigt den Apparat in seiner bisherigen Anordnung mit dem Dreiweghahn *d*. Bei der neuesten Construction ist — wie schon im Texte erwähnt — dieser Hahn durch ein Kautschukventil am Zersetzungsgefäss auf's Vortheilhafteste ersetzt.

Tabelle sich ergebende Menge Substanz ab und bringt sie in das trockene Entwickelungsgefäss.

Nun giesst man die Sperrflüssigkeit durch den Trichter ein. Da hierbei die Flüssigkeitssäule in der Messröhre höher sich stellt, so bläst man zur rascheren Ausgleichung der Drucke und rascheren Füllung des Apparates zeitweise Luft in das Ende des Gummirohres, wodurch die Füllung auf das Schnellste sich bewerkstelligt. Die Sperrflüssigkeit wird genau auf 0 im Messrohre gestellt, was wegen des vierfachen Meniskus ausserordentlich scharf geschehen kann. Auf dichten Schluss braucht man nicht zu prüfen, da derselbe sich bei dem weiter unten zu beschreibenden, der Zersetzung unmittelbar vorausgehenden Abfliessenlassen von Sperrflüssigkeit aus dem Kühlrohr von selbst offenbart.

Man misst nun die Säure in die mit Oeffnung versehene Kugel des Zersetzungsgefässes, befeuchtet den Kautschukstopfen mit einem Tropfen der Sperrflüssigkeit und drückt ihn vorsichtig (so dass keine Säure ausfliessen kann) und fest in das Zersetzungsgefäss. Man wartet nun bei offenem Kautschukventil einige wenige Secunden zur Ausgleichung des Druckes und schliesst dann das Ventil mittelst des über die kleine Oeffnung geschobenen Kautschukstückes.

Nun öffnet man den Hahn der Messröhre; es kann jetzt, da das Zersetzungsgefäss (also auch die Messröhre) von der äusseren Luft abgeschlossen ist, nur die Sperrflüssigkeit der Kühlröhre ausfliessen. Man lässt etwa 10 ccm abfliessen, wodurch eine Aspiration auf das Entwickelungsgefäss hergestellt wird[1]). Hierauf neigt man sehr vorsichtig das Zersetzungsgefäss, so dass die Säure tropfenweise auf die Substanz fliesst und öffnet den Hahn der Messröhre. Man regulirt zweckmässig die Kohlensäureentwicklung und den Abfluss der Sperrflüssigkeit so, dass die letztere in dem Kühlrohr immer einen etwas tieferen Stand hat als im Messrohr, so dass also das Zersetzungsgefäss stets unter Aspiration steht. Es ist dies aber nur bei ganz vorsichtigem, allmählichem Ausfluss der Säure in das Zersetzungsgefäss möglich.

Wenn alle Säure ausgeflossen ist, schwenkt man das (stets nur mit den Fingerspitzen angefasste) Zersetzungsgefäss gelinde um, bis keine Gaszunahme mehr stattfindet. Man schliesst nun den Abflusshahn und nivellirt Gas und Flüssigkeitssäule des Kühlrohres durch Zugiessen, resp. Ablassen von Sperrflüssigkeit. Man schwenkt den Entwickler nun nochmals gelinde und beobachtet, ob noch Gas entwickelt wird. Um ganz sicher zu sein, kann man auch noch einmal den Flüssigkeitsstand des Messrohres durch

[1]) Hierdurch wird allerdings, aber nur momentan, der Absorptionscoëfficient der Zersetzungsflüssigkeit vermindert. Denn beim Nivelliren tritt die Absorption wieder ein.

stärkeres Abfliessenlassen von Sperrflüssigkeit etwa 10 ccm tiefer als das Niveau der Messröhre stellen und bei dieser hergestellten Aspiration den Entwickler nochmals gelinde schütteln. Schliesslich liest man nach erfolgter genauer Nivellirung ab.

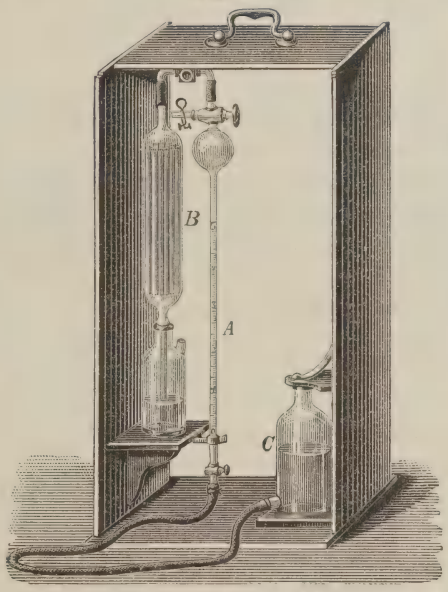
b) Der Scheibler'sche Apparat (Calcimeter)

wird jetzt, nachdem eine ganze Reihe anderer Apparate, wie Lunge's Nitrometer, das Azotometer und der Baur'sche Apparat sich in der Technik eingebürgert haben, weniger mehr für allgemeine Zwecke benutzt, dient vielmehr hauptsächlich den analytischen Bedürfnissen der Zuckerfabrikslaboratorien. Er findet sich desshalb auch im Abschnitte „Zucker" (Bd. II S. 289) beschrieben.

c) Winkler's Apparat zur Bestimmung geringer Mengen Kohlensäure[1]).

Dieser Apparat leistet vorzügliche Dienste zur Bestimmung relativ kleiner Kohlensäuregehalte, wie sie z. B. in Grubenwettern, in Brunnen-,

Fig. 23.



Keller-, Grund- und Athmungsluft, in kohlensäurearmen Verbrennungsgasen, in gewisse Apparate (z. B. in der Ammoniaksodafabrikation) verlassenden Gasen sich finden.

[1]) Winkler, techn. Gasanalyse, Freiberg 1885, S. 57.

Der sehr leicht und bequem zu handhabende Apparat beruht ganz auf dem Principe des Orsat'schen Apparates.

Die Messröhre *A* ist oben durch einen Dreiweghahn, unten durch einen einfachen Hahn geschlossen und fasst vom Nullpunkte ab 100 ccm. Ihre Kugel nimmt die Hauptmenge des Gases auf, der cylindrische Theil ist in $^1/_{10}$ ccm getheilt, dabei aber so eng, dass sein Fassungsraum nur 5 ccm beträgt.

Das untere Ende der Messröhre steht durch einen engen Gummischlauch mit der Niveauflasche *C* in Verbindung, welche reines Wasser enthält; von dem oberen Ende führt ein gläsernes Capillarrohr nach dem Absorptionsgefäss *B*, welches bis zur Marke mit Kalilauge gefüllt ist. Die Füllung der Messröhre mit dem zu untersuchenden Gase erfolgt durch den Quetschhahnansatz des oberen Dreiweghahnes, im Uebrigen ist die Handhabung des Apparates genau diejenige des Orsat'schen.

d) Rasche Bestimmung der Kohlensäure durch Messen des von ihr verdrängten Wassers.

Der hier sowie der unter e) beschriebene Apparat liefern zwar nur annähernd genaue Resultate, leisten aber beide wegen der ausserordentlichen Raschheit, mit welcher sie eine Bestimmung ausführen lassen, in vielen Fällen wesentliche Dienste.

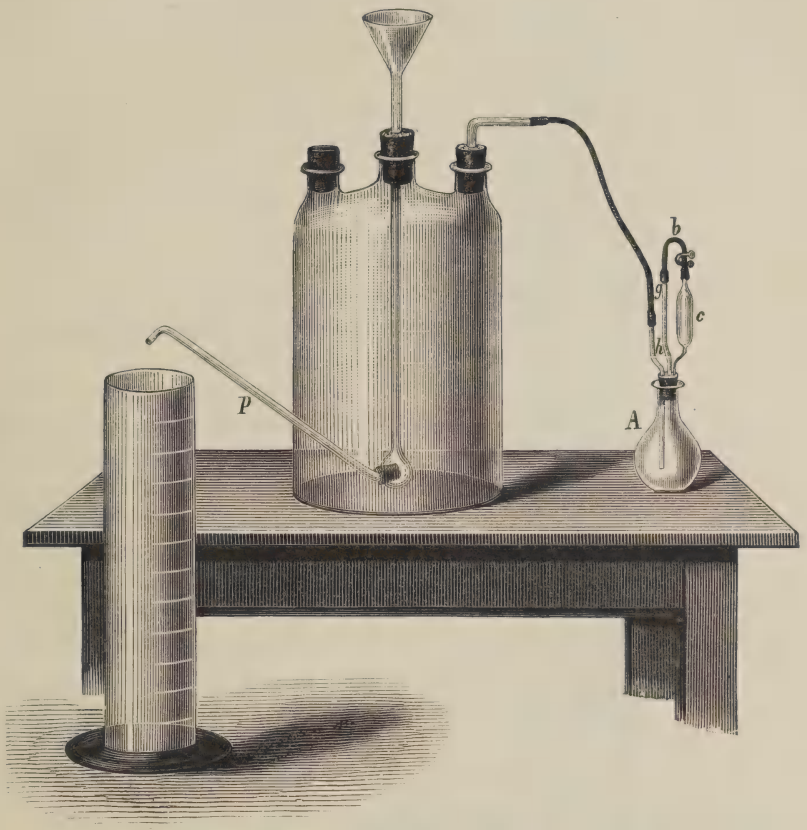
Der vorstehende Apparat beruht auf dem einfachen Principe, dass die in einer festen Substanz resp. einer Flüssigkeit zu bestimmende Kohlensäure durch Zersetzung mittelst einer Säure in eine mit einer dünnen Schicht Petroleum bedecktes Wasser enthaltende Flasche, aus welcher sie ein ihr gleiches Volum Wasser verdrängt, übergeführt wird. Das verdrängte Wasser wird in einem graduirten Cylinder aufgefangen und gemessen.

In das Entwickelungsgefäss bringt man die abgewogene Substanz resp. die abgemessene Flüssigkeit, in *C* mässig verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure (Salzsäure ist vorzuziehen, da die bei Anwendung von Schwefelsäure stattfindende Temperaturerhöhung und in Folge dessen fehlerhafte Vergrösserung des Gasvolumens eine bedeutendere ist). Statt des Gefässes *c* von beistehender Form kann man zweckmässig einen kleinen, mit langer Trichterröhre versehenen Scheidetrichter von etwa 50 ccm Kugelinhalt anwenden.

Die Ausflussröhre *P* wird vor Beginn des Versuches so tief herabgelassen, dass aus ihr einige Tropfen ausfliessen. Sie muss möglichst ganz mit Wasser vor und nach dem Versuche gefüllt sein. Zur Erzielung genauer Resultate ist es wesentlich, dass man die Säure nicht auf einmal, sondern in 3—4 Portionen und zwar jedesmal tropfenweise hinzufliessen lässt, wobei man unter Schütteln des Zersetzungsgefässes den Messcylinder

unter die Ausflussröhre hält. Fliesst kein Wasser mehr aus, so wird der tropfenweise Zufluss von Säure so lange wiederholt, als hierdurch (bei gleichzeitig wiederholtem Schütteln des Zersetzungsgefässes) noch neue Wassermengen ausfliessen. Hat die Gasentwickelung aufgehört, so senkt man die Ausflussröhre *P* so tief herab, dass genügend Wasser noch aus-

Fig. 24.

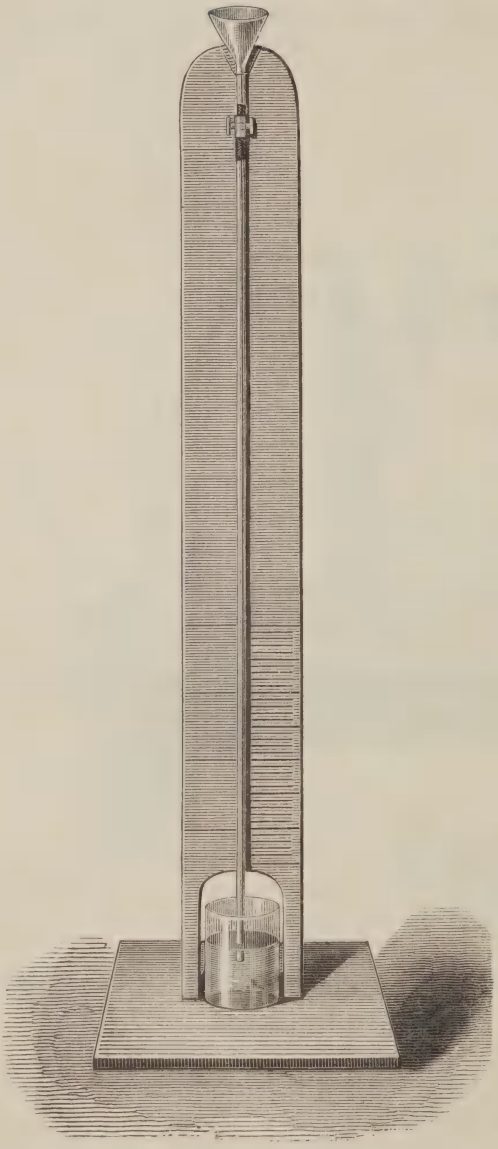


fliesst, um das Wasserniveau im Trichterrohre der Flasche gleichzustellen mit dem Niveau des übrigen Wassers in der Flasche.

Das dünne Glasröhrchen *gh* ist, wie Figur zeigt, mit dem Gefässe *c* mittelst eines Gummischlauches verbunden. Es geschieht dies, um das innere Volumen des Apparates durch Hinzulassen ungemessener Mengen Säure nicht zu ändern. Indessen kann dieses die Volumänderung verhütende Glasröhrchen unbedenklich bei den mehr technischen Anwendungen dieses Apparates auch wegbleiben, da das entwickelte Kohlensäure-

volumen in der Regel mehrere Hundert Cubikcentimeter und das zugesetzte Säurevolumen im Verhältnisse dazu ein äusserst geringes zu sein pflegt. Man bestimmt dann in einem besonderen Versuche die durch das Einfliessen des bestimmten Volumens Säure in A aus p austretende Volumenmenge Wasser und bringt hierfür die entsprechende Correctur an.

Fig. 25.



Dieser Apparat leistet dem Praktiker in vielen Fällen gute Dienste. Will man beispielsweise wissen, welcher von zwei Kalksteinen der bessere ist hinsichtlich der beim Brennen gelieferten Gasmenge, so zersetzt man hintereinander je 5 g beider Steine in dem Apparate und misst, resp. wägt das verdrängte, in einem Glaskolben von ca. 3 Liter Inhalt aufgefangene Wasser. Ermittelt man gleichzeitig die von 5 g reinem kohlensauren Kalk gelieferte Kohlensäuremenge und setzt dieselbe = 100, so findet man genaue, in Procenten ausdrückbare Werthzahlen oder Werthgrade für beide Kalksteine, welche — da ja neben der Prüfung der Kalksteine stets die Prüfung von reinem kohlensauren Kalk im Apparate angestellt wird und da diese Versuche selbst nur wenige Minuten Zeit beanspruchen — keinerlei Correctionen für Temperatur und Druck bedürfen.

Vanino[1]) hat diesen Apparat zur Werthbestimmung des Chlorkalkes (siehe diesen Abschnitt) benutzt.

Geliefert wird der Apparat zu billigen Preisen von den meisten Glashütten und Handlungen chemischer Utensilien.

e) Rasche Bestimmung der Kohlensäure in Gasen durch Absorption.

Der vorstehende einfache, aber sehr praktische Apparat findet beispielsweise in Zuckerfabriken Anwendung zur Bestimmung des jeweiligen Gehaltes des Saturationsgases an Kohlensäure. Er ist nur verwendbar für unter ziemlichem Drucke stehende Gase. Seine Anwendbarkeit ist selbstverständlich nicht auf die Bestimmung der Kohlensäure beschränkt, sondern erstreckt sich auf alle unter Druck stehenden Betriebsgase, welche einen durch eine Absorptionsflüssigkeit allein absorbirbaren Bestandtheil haben.

Eine genau 1 m lange Glasröhre (deren innerer Durchmesser nicht allzu klein gewählt werden darf) taucht in ein mit Wasser gefülltes Gefäss und ist sammt dem Trichter an einem Gestelle passend befestigt. Die Messröhre taucht mit ihrem unteren Ende eben gerade in die Flüssigkeit, jedoch genügend tief, um dasselbe beim Einleiten des Gases stets unter Wasser zu halten.

Bei Anstellung des Versuches lässt man das Gas bei geöffnetem Quetschhahne einige Secunden durch den Apparat hindurchgehen. Alsdann füllt man den Trichter mit Natronlauge, entfernt durch Drücken des Kautschukschlauches etwaige Luftblasen und lässt die Lauge durch ganz vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes einfliessen. Natürlich darf hierbei keine einzige Luftblase aus der Messröhre unten austreten. Die Flüssigkeit steigt nun in die Höhe und nimmt nach etwa einer Minute ein constantes Niveau ein, dessen Ablesung direct den Volumenprocentgehalt an Kohlensäure ergiebt. Zu diesem Zwecke ist auf dem Brette des Stativs eine Theilung (von etwa 5—40 ccm) angebracht, welche von dem unteren Endpunkte der Messröhre an zählt.

Der Apparat ist von jeder Fabrikschreinerwerkstätte leicht herzustellen.

6. Der Lindemann-Winkler'sche Apparat zur Bestimmung des Sauerstoffes[2]).

Bei diesem Apparate kommt feuchter Phosphor als Absorptionsmittel in Anwendung. Die Bestimmung wird nicht beeinträchtigt durch das Vorhandensein anderer Gase (namentlich auch nicht, wie schon behauptet

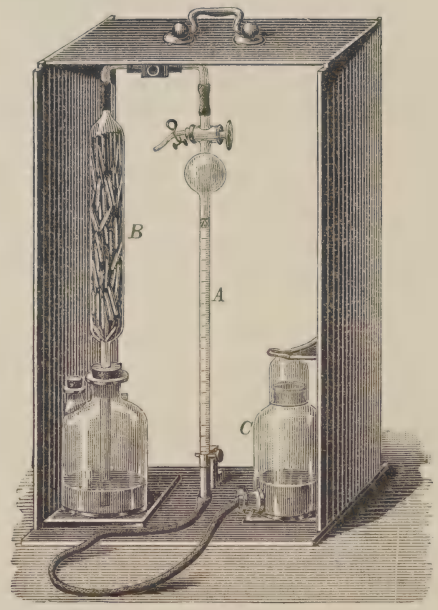
[1]) Z. angew. Chem. **1890,** 509.

[2]) Winkler, techn. Gasanalyse, Freiberg 1885, S. 58.

wurde, von Kohlenoxyd), sofern diese nicht von Wasser aufgenommen werden oder einen störenden Einfluss auf den Verlauf der Reaction auszuüben vermögen[1]).

Der Lindemann-Winkler'sche Apparat gleicht vollkommen dem sub 5 c (S. 77) beschriebenen Kohlensäure-Apparate. Der einzige Unterschied ist der, dass beim Lindemann-Winkler'schen Apparate die Messröhre weiter ist und desshalb statt 5 ccm 25 ccm Theilung (mit Untertheilungen bis zu $^1/_{10}$ ccm) und unten keinen Hahnverschluss besitzt. Beide Abänderungen erklären sich daraus, dass es sich bei der Bestimmung von Sauerstoff in

Fig. 26.



der Regel nicht um äusserst kleine Gehalte handelt, wesshalb auch die Ablesung des Gasvolumens ohne unteren Hahnabschluss genau genug ist.

Das Absorptionsgefäss *B* enthält dünne Phosphorstangen und ist im Uebrigen bis in die Capillare mit Wasser gefüllt. Wohl zu beachten ist, dass die Absorption des Sauerstoffes durch den Phosphor nur dann befriedigend schnell erfolgt, wenn das die Phosphorstangen umgebende Wasser eine Temperatur von etwa 20° (jedenfalls aber nicht unter 15°) hat.

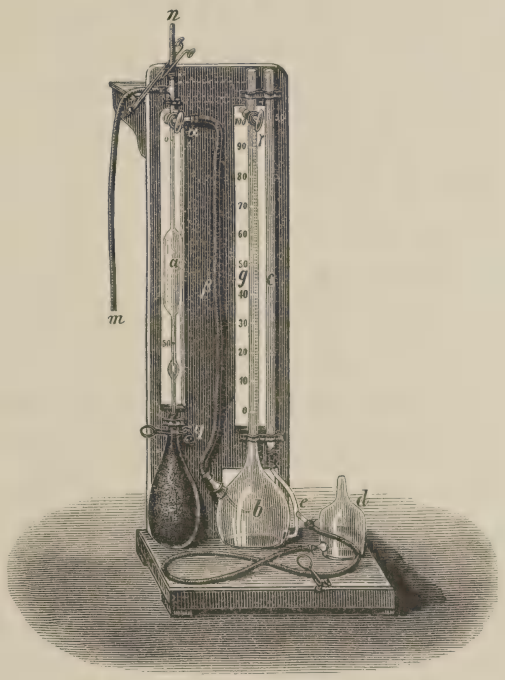
Die Manipulation mit dem Apparate ist genau dieselbe wie mit dem genannten, mit ihm fast identischen Kohlensäure-Apparat.

[1]) Gegenwart schwerer Kohlenwasserstoffe kann die absorbirende Wirkung des Phosphors auf den Sauerstoff beeinträchtigen, unter Umständen gänzlich aufheben.

b) Der Liebig'sche Apparat[1]).

Dieser von M. Liebig angegebene Apparat, welcher die Ausführung einer Bestimmung in drei Minuten und bei Anwendung der entsprechenden Reagentien die Bestimmung jedes anderen Bestandtheiles gestattet (z. B. mittelst Kalilauge die Bestimmung der Kohlensäure), besteht aus drei Haupttheilen 1) einer Pipette (*a*), welche zum Einsaugen und Abmessen des zu analysirenden Gases dient, 2) einem zu einer graduirten Röhre verlängerten Gefässe (*b*), in welchem der Sauerstoff durch pyrogallussaures

Fig. 27.



Kali absorbirt wird, und 3) einer Röhre (*c*) mit einer dazu gehörigen Flasche (*d*), welche als Druckregulator für ein in *b* eingeschlossenes Gas dienen. Die Pipette *a* fasst zwischen den Theilpunkten 0 und 50 50 ccm. An ihrem unteren Ende ist ein Kautschukschlauch befestigt, der bis auf den Boden des darüber gezogenen Kautschukbeutels hinabreicht. Dieser ist mit Wasser als Sperrflüssigkeit gefüllt. Indem man ihn zusammendrückt, kann man die Pipette mit Wasser füllen und durch Nachlassen des Druckes entleeren. Der Quetschhahn *q* verschliesst das in den Beutel hinabreichende Kautschukröhrchen.

[1]) Post's chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I. Bd. I, Lief. 4, S. 700.

Durch den Dreiweghahn *a* und die oberhalb desselben angebrachte Messingklemme am oberen Ende der Pipette (*a*) kann man *a* mit dem Kautschukrohr *β* und beide mit der äusseren Luft und dem Raume, dem man das zu analysirende Gas entnimmt, in Verbindung setzen. Die Röhre *g* ist von unten nach oben in $^1/_{10}$ ccm getheilt und zwar so, dass die Marke 100 (= 50 ccm) unmittelbar am Hahne *γ* liegt. Diese Eintheilung gestattet, die absorbirten Cubikcentimeter Sauerstoff direct als Volumprocente abzulesen. Am Gefäss *b* ist ein Tubus zur Aufnahme der Röhre *β* und ein zweiter für das T-förmige Rohr *e*. Das Niveau in der Flasche *d* darf, wenn *c* vollständig abgelaufen ist, nicht höher stehen, als der Ansatzpunkt des T-Rohres liegt. Um dieses zu ermöglichen, ist die Flasche etwa 3 cm tief in das Holzgestell eingelassen.

Beim Gebrauch des Apparates füllt man *g* (und *b*) bis genau zum Hahne *γ* und *c* bis zum Rande mit einer concentrirten Lösung von 20 g Kalihydrat und 10 g Pyrogallussäure. Diese Füllung genügt für eine grössere Anzahl von Analysen. Das Röhrchen *β* muss bis zum Hahne *a* gefüllt sein, *d* darf dann nur noch wenig Flüssigkeit enthalten. Man öffnet nun den Quetschhahn am Gummirohr, welches *c* mit *d* verbindet. Es entleeren sich dann die Röhre *c* und *e* bis zum Ansatzpunkte. Unterdessen verbindet man *a*, welches mit Wasser gefüllt ist, mit dem Rohre *m* und dadurch mit dem Raume, aus welchem man das zu analysirende Gas auffangen will. Nach dem Lüften des Quetschhahnes *q* füllt sich die Röhre *a*, indem das Sperrwasser in den Kautschukbeutel zurücktritt, mit dem Gase an. Durch wiederholtes Aufdrücken unter jedesmaligem Abschluss von *m* und Ablassen des Wassers entfernt man die atmosphärische Luft aus dem Zuleitungsrohre. Schliesslich wird das Wasser in *a* bis unter die in der Zeichnung sichtbare Kugel abgelassen und *β* durch den Dreiweghahn *α* mit dem das Gas enthaltenden Raume verbunden und so ebenfalls bis zur Spitze in der Flasche *b* mit dem Gase angefüllt. Dabei ist die Pipette *a* durch den Hahn *α* geschlossen. Man drückt durch Zusammenpressen des Kautschukbeutels die Sperrflüssigkeit genau bis zur Marke 50 in die Höhe, wodurch das Gas in *a* verdichtet wird. Sobald das Röhrchen *β* vollständig abgelaufen ist, verbindet man zur Ausgleichung des inneren und äusseren Luftdruckes *a* vermittelst *α* durch *n* mit der äusseren Luft. *m* ist durch die Klemme selbstthätig verschlossen.

Nachdem schliesslich die Verbindung zwischen *a* und *β* hergestellt ist, drückt man das in *a* enthaltene Gas durch die Absorptionsflüssigkeit hindurch in die graduirte Röhre *g*, wobei der Sauerstoff vollständig absorbirt wird. Sobald die Sperrflüssigkeit in *a* die obere Marke (0) erreicht hat, wird der Quetschhahn *q* geschlossen. Ein der nach *g* tretenden Gasmenge entsprechendes Flüssigkeitsquantum fliesst durch das T-Rohr *e* nach *d*. Man beseitigt darauf den bei dem Durchstreichen der Gasblasen

entstandenen Schaum, welcher ein genaues Ablesen verhindert, durch Einbringen von etwas Wasser, welches man in den Rohraufsatz über den Hahn γ giesst und durch vorsichtiges Lüften des letzteren an den Wandungen herabfliessen lässt. Man hebt jetzt d so hoch, dass die Flüssigkeit in c so hoch steht als in g, schliesst den Quetschhahn und liest ab. Um einen neuen Versuch zu beginnen, hat man nur nöthig, den Quetschhahn γ zu öffnen und durch Heben von d (resp. durch Aufsetzen von d auf das an der Rückwand des Stativs angesetzte Brettchen) g und c und durch Verbindung von β mit der äusseren Luft auch dieses mit der Absorptionsflüssigkeit anzufüllen und dann wie oben zu verfahren.

Der Kautschukbeutel kann auch durch eine Flasche wie d ersetzt werden, doch ist die Arbeit mit dem Beutel sicherer und bequemer. Leider wird letzterer mit der Zeit hart und unbrauchbar.

7. Die Winkler'sche Bürette.

Dieselbe wird, obwohl sie durch die neueren Apparate, wie namentlich die Bunte'sche Bürette, bedeutend an Werth und Verbreitung verloren hat, immer noch in verschiedenen Fabriken angewendet, wesshalb wir hier ihre Beschreibung um so mehr folgen lassen, als diese Bürette als Ausgangspunkt für verschiedene neuere technische Gasapparate auch ein historisches Interesse und Verdienst besitzt.

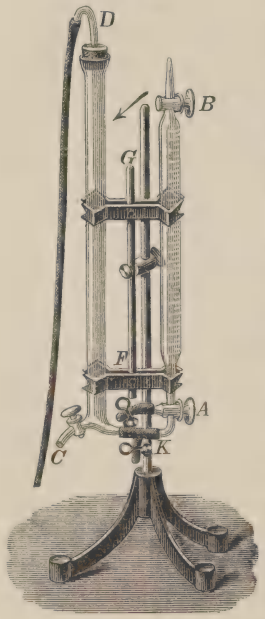
In einen eisernen Dreifuss ist eine eiserne Stange eingelassen, welche ihrerseits einen eisernen Stab FG trägt. An letzterem ist oben und unten je ein Halter aus Eisenblech befestigt, in welche die zwei Schenkel der Bürette mit grösster Leichtigkeit sich anspannen (resp. aus demselben herausnehmen) lassen. Der eiserne Stab ist derart befestigt, dass er sich leicht (in der Richtung des bei G stehenden Pfeiles) drehen lässt. Die Bürette macht diese Drehung natürlich mit. Zweck derselben ist, das in der Bürette AB befindliche Absorptionsmittel in allseitige Berührung mit dem Gase zu bringen.

Der Hahn A ist der uns genügsam bekannte Dreiweghahn, durch welchen die Bürette AB mit dem links stehenden Schenkel, resp. die äussere Luft mit der Bürette AB oder dem links stehenden Schenkel communiciren kann. Letzterer ist nicht getheilt, er dient zur Aufnahme des Absorptionsmittels und zur Gleichstellung des Niveaus vor dem Ablesen.

Man operirt mit dieser Bürette wie folgt. An die Spitze des Dreiweghahnes A befestigt man den Kautschukschlauch der Saugflasche (S. 54 Fig. 14), oben an B den Schlauch, welcher zum Gasraume führt. Nachdem genügend Gas durchgesaugt wurde, schliesst man zuerst A, dann B, nimmt den Gummistopfen an D ab und giesst (bei geschlossenem Hahn C)

das Absorptionsmittel ein, fasst den Knopf *G* und dreht ein wenig in der Richtung des Pfeiles (bei *G*), so dass das Absorptionsmittel alle Räume bis zum Hahn *A* ausfüllt. Durch Zusammendrücken des die beiden Schenkel verbindenden Kautschukschlauches *K* lässt man die Luftblasen nach *D* zu entweichen. Ist die Flüssigkeit bis *A* gelangt, so wird sie durch die axiale Bohrung des Hahnes ausfliessen wollen. Man schliesst in diesem Momente die Hahnspitze mit einem durch ein Glasstäbchen verschlossenen Stück Kautschukschlauch.

Fig. 28.



Das Absorptionsmittel lässt man etwa $^3/_4$ der Länge *CD* einnehmen. Man bringt nun durch entsprechende Drehung des Dreiweghahnes *CD* mit *BA* in Verbindung, dreht, nachdem etwas Flüssigkeit in *BA* eingetreten ist, den Hahn *A* zu und bewegt die Eisenstange mehrmals ab und auf, so dass die Bürette aus der senkrechten beinahe in die horizontale Lage jeweils zu stehen kommt. Alsdann öffnet man den Hahn *A* wieder und wiederholt dies, sowie das Hin- und Herdrehen der Bürette so lange, als noch die Absorptionsflüssigkeit in *AB* steigt.

Man hat nunmehr auf gleiche Niveaus noch zu stellen. Zu diesem Zwecke dreht man Hahn *A* so, dass beide Schenkel mit einander communiciren und lässt aus *CD* so lange Flüssigkeit durch *C* abfliessen, bis gleiches Niveau erreicht ist. Alsdann liest man ab.

Ist ein unter Druck stehendes Gas zu untersuchen, so kann man letzteres natürlich auch anstatt durch *B* durch die Spitze des Dreiweghahnes ein- und bei *B* ausströmen lassen.

Man gebraucht die Winkler'sche Bürette in den Fabriken stets nur für eine einzelne Bestimmung (also z. B. für Bestimmung der Kohlensäure in Saturationsgasen, zur Bestimmung des Sauerstoffs u. s. w.).

8. Die Hempel'schen Apparate zur technischen Gasanalyse.

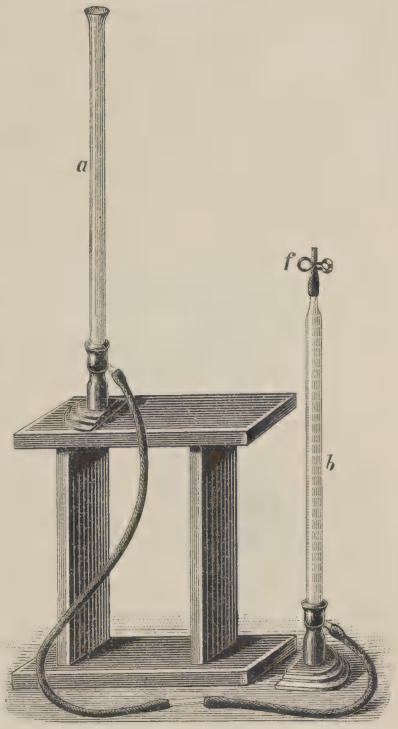
Dieselben erfreuen sich in den technischen Laboratorien einer wachsenden Beachtung und Beliebtheit. Für die eigentliche tägliche, in Händen junger Arbeiter ruhende gasanalytische Betriebscontrole sind sie allerdings nicht ganz einfach und bequem genug. Hierfür wird stets der Typus der Bunte'schen Bürette und ähnlicher ausserordentlich handlicher und einfacher Apparate Geltung haben.

Dagegen wird der technische Chemiker, welcher für seine mehr wissenschaftlichen gasanalytischen Untersuchungen sich einmal der Hempel'schen Apparate bedient hat, dieselben nur ungern späterhin missen, da sie ein sehr angenehmes und dabei sehr genaues Arbeiten gestatten.

Wir besprechen hier nur die zu Absorptionsanalysen dienenden Hempel'schen Apparate[1]). Die seltener vorkommende Bestimmung von Wasserstoff- und Grubengas nach Hempel findet sich im späteren Abschnitte „Technische Gasanalyse".

Der Hempel'sche Apparat zu Absorptionsanalysen besteht im Wesentlichen aus zwei Theilen: der Bürette und der Absorptionspipette.

Fig. 29.



Die Hempel'sche Gasbürette (Fig. 29) besteht aus den beiden Glasröhren *a* und *b*, welche in mit Blei stark beschwerte Holzfüsse eingesetzt sind und durch einen etwa 120 cm langen, sehr dünnen Gummischlauch mit einander in Verbindung stehen. Der Gummischlauch ist, um das Reinigen der Bürette zu erleichtern, in der Mitte zerschnitten, die dadurch entstehenden Enden sind durch ein Stück Glasrohr verbunden. Die Röhren *a* und *b* sind innerhalb der Holzfüsse rechtwinklig umgebogen und conisch verengt, das aus dem Holze herausragende Ende hat etwa 4 mm äusseren Durchmesser und ist etwas aufgekröpft, so dass ein übergezogener Gummischlauch mittelst einer Drahtligatur vollständig dicht daran befestigt werden kann.

Die Messröhre *b* verläuft an ihrem oberen Ende in ein ca. $^1/_2$ bis 1 mm weites, 3 cm langes, starkwandiges Röhrchen, an welches ein kurzes Stück neuer, schwarzer Gummischlauch mit einer Drahtligatur befestigt ist. Ein Mohr'scher Quetschhahn schliesst, indem man das Gummistück dicht hinter der Glasröhre zuklemmt, dieselbe in vollständig genügender Weise (besser als ein Glashahn!) ab. Da das eben erwähnte Glasröhrchen sehr eng ist, so entsteht dadurch, dass man unter dem Gummischlauche

[1]) Hempel, Analyse der Gase, Braunschweig 1880.

Ablesungen nicht machen kann und der Quetschhahn natürlich nicht immer in ganz gleicher Weise hinter der Röhre angesetzt wird, kein Fehler.

Die Messröhre *b* ist in 100 ccm getheilt, so zwar, dass der unterste Theilstrich sich etwas über dem Holzfusse befindet. Die Cubikcentimeter sind in Fünftel getheilt, die Zahlen so angeschrieben, dass dieselben an der einen Seite herauf-, an der anderen herunterlaufen.

Die Niveauröhre *a* ist an ihrem oberen Ende trichterförmig erweitert, um ein leichtes Eingiessen von Flüssigkeit zu gestatten.

Obwohl diese hier beschriebene einfache Bürette an und für sich schon die Analyse von (in Wasser nicht zu stark löslichen) Gasen gestattet und hierzu auch von Hempel anfänglich in der That benutzt wurde, so gebraucht man gegenwärtig die Hempel'sche Bürette stets nur im Verein mit der Absorptionspipette, von welcher man mehrere Arten unterscheidet.

Fig. 30.

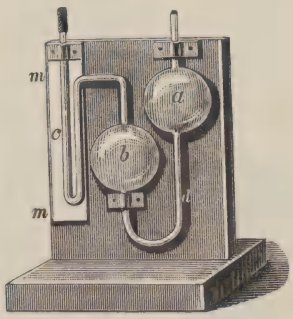
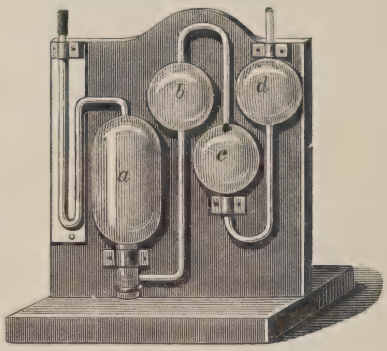


Fig. 31.



Die einfache Absorptionspipette (Fig. 30), welche aus Ettling's Gaspipette entstanden ist, besteht aus zwei grossen Kugeln *a* und *b*, welche durch die Röhre *d* mit einander communiciren, und dem doppelt gebogenen, $^1/_2$ bis 1 mm weiten, ganz starkwandigen Glasrohre („Capillarrohre") *c*.

Kugel *a* fasst etwa 100 ccm, *b* 150 ccm, damit, wenn *b* mit 100 ccm Gas gefüllt ist, noch hinlänglicher Raum für das Absorptionsmittel darin bleibt. Um die Pipette vor dem Zerbrechen zu schützen und eine leichtere Handhabung zu ermöglichen, ist sie auf eine mit Fuss versehene Holzfassung geschraubt. Bei *m*—*m* ist, um den Flüssigkeitsfaden in der Capillare erkennbarer zu machen, eine weisse Porzellanplatte eingelassen.

Die einfache Absorptionspipette für **feste** Reagentien ist genau wie die vorige construirt, nur dass sie statt der Kugel *b* einen cylindrischen Theil hat, welcher durch einen unten befindlichen halsförmigen Ansatz mit festen Körpern (Phosphor etc.) gefüllt werden kann. Fig. 31 zeigt einen solchen cylindrischen Theil.

Die zusammengesetzte Absorptionspipette existirt gleich der gewöhnlichen in zwei Modificationen, in einer solchen für flüssige und in einer solchen für feste Absorptionsmittel. Wir betrachten hier die letztgenannte Modification.

Man wendet die zusammengesetzte Absorptionspipette da an, wo an der Luft veränderliche Absorptionsmittel (wie Pyrogallussäurelösung oder ammoniakalisches Kupferchlorür) oder lästige Dämpfe ausstossende Substanzen (wie Brom) benutzt werden.

Die eigentliche Absorptionsvorrichtung ist bei dieser Pipette *a* und *b*, während das Kugelpaar *c* und *d* nach Eingiessen von etwas Wasser einen hydraulischen Verschluss bildet.

Was nun die Füllung beider Arten von Pipetten mit Absorptionsflüssigkeit betrifft, so giesst man bei der einfachen Absorptionspipette (Fig. 30) die Flüssigkeit in den weiten Rohransatz von *a* und saugt die in *b* befindliche Luft durch das Capillarrohr *c* vorsichtig ab. Nach der Füllung soll die Kugel *b* vollständig und bis in die heberförmige Biegung des Capillarrohres hinein gefüllt sein, während die Kugel *a* nahezu leer bleibt. Die Füllung der zusammengesetzten Absorptionspipette (Fig. 31) geschieht am besten dadurch, dass man auf das Kautschukende des an die Kugel *a* angeschmolzenen Capillarrohres ein wenigstens meterlanges Trichterrohr aufsetzt, durch welches man die Absorptionsflüssigkeit eingiesst.

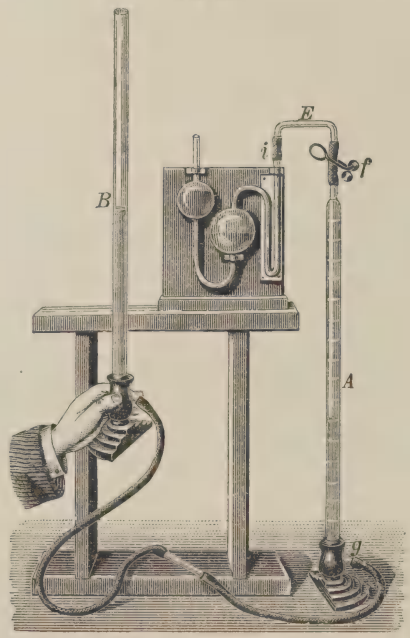
Das Arbeiten mit dem Hempel'schen Absorptionsapparate.

Man entfernt die Verbindungscapillare *E* (Fig. 32), hebt die vorher mit Wasser gefüllte Niveauröhre *B* mit der linken Hand empor und öffnet mit der rechten den Quetschhahn *f* der Messröhre *a*, bis diese gefüllt ist und das Wasser auszutreten beginnt. Nunmehr verbindet man den Schlauch des Quetschhahnes *f* mit dem bereits mit Gas gefüllten Saugrohre, setzt die Niveauröhre auf den Boden des Zimmers und lässt das Gas durch Oeffnen des Quetschhahnes *f* in die Messröhre eintreten.

Um nun genau 100 ccm Gas zur Abmessung zu bringen, verfährt man wie folgt. Man füllt in die Bürette zunächst etwas mehr als 100 ccm Gas, presst dasselbe durch Heben der Niveauröhre auf ein kleineres Volumen als 100 ccm zusammen, klemmt den Verbindungsschlauch bei *g* mit dem Daumen und Zeigefinger der rechten Hand ab, senkt das Niveaurohr wieder und lässt nun durch vorsichtiges Lüften des Schlauches soviel Wasser zurücktreten, dass die Nullmarke eben erreicht wird. Oeffnet man dann den Quetschhahn *f* des Messrohres während einer Secunde, so gleicht sich der Druck im Instrument unter einem deutlich hörbaren Zischen mit dem der äusseren Atmosphäre aus. Die Bürette enthält nunmehr genau 100 ccm Gas, wovon man sich durch eine Controlablesung bei in eine Ebene gebrachten Oberflächen der die Röhren erfüllenden Wassersäulen überzeugt.

Hierauf wird der Apparat in der aus Fig. 32 ersichtlichen Weise zusammengestellt. Die Pipette wird durch die Verbindungscapillare *E* (ein Stück Thermometerröhre von ungefähr 0,5 mm lichtem Durchmesser) mit der Bürette verbunden. Um zu vermeiden, dass hierbei kleine Luftblasen eingeschlossen werden, füllt man vor dem Einstecken der Verbindungscapillare das über dem Quetschhahn *f* befindliche Gummistück mittelst eines Capillartrichters mit Wasser, steckt die Verbindungscapillare in das Gummistück, wodurch sie sich vollständig mit Flüssigkeit füllt, und schiebt sie in das mit zwei Fingern der rechten Hand gefasste und dabei durch Breitdrücken von ihrem etwaigen Luftinhalt entleerte Gummistück *i* der Pipette.

Fig. 32.



Oeffnet man hierauf den Quetschhahn *f*, indem man gleichzeitig die Niveauröhre *a* hebt, so strömt das zu untersuchende Gas durch das Verbindungsrohr in die Absorptionspipette. Ist das Gas übergeströmt, so lässt man noch etwa $^1/_2$ ccm Wasser nachtreten, wodurch das Capillarrohr ausgespült und von dem vorher darin enthaltenen Absorptionsmittel hinlänglich befreit wird. Das Gas befindet sich nun zwischen zwei Flüssigkeitssäulen, dem Absorptionsmittel und dem die Capillare erfüllenden Wasser abgeschlossen.

Jetzt löst man, nachdem die Bürette mittelst des Quetschhahns *f* geschlossen ist, die Verbindung mit derselben und bringt durch gelindes

Schwenken derselben oder durch sanftes (nicht heftiges) Durchschütteln ihres Inhaltes das Gas zur Absorption. Dann verbindet man Bürette und Pipette wieder und lässt, indem man das Niveaurohr auf den Fussboden stellt, das Gas in die Bürette zurückströmen, wobei man Acht hat, dass das Absorptionsmittel nur bis eben in den aufsteigenden Endschenkel der Pipettencapillare, nicht aber in die Verbindungscapillare *E* oder gar bis in die Messröhre dringt. Ist dies geschehen, so schliesst man den Quetschhahn, entfernt die Pipette, hebt die Niveauröhre behutsam so hoch, dass beide Wasserspiegel in gleiche Ebene fallen und liest ab.

In gleicher Weise kann man bei jedesmal gewechselter Pipette einen zweiten, dritten u. s. w. Gasbestandtheil zur Absorption bringen.

Fig. 33

Die Winkler-Hempel'sche Gasbürette.

Dieselbe dient zur Untersuchung solcher Gasgemenge, welche wegen zu grosser Löslichkeit einzelner ihrer Bestandtheile nicht über Wasser abgesperrt werden können.

Dieselbe besteht (Fig. 33) aus der Niveauröhre *a* und der Messröhre *b*, welche durch einen ungefähr 120 cm langen, dünnen Gummischlauch verbunden sind und in mit Blei stark beschwerten Holzfüssen stecken.

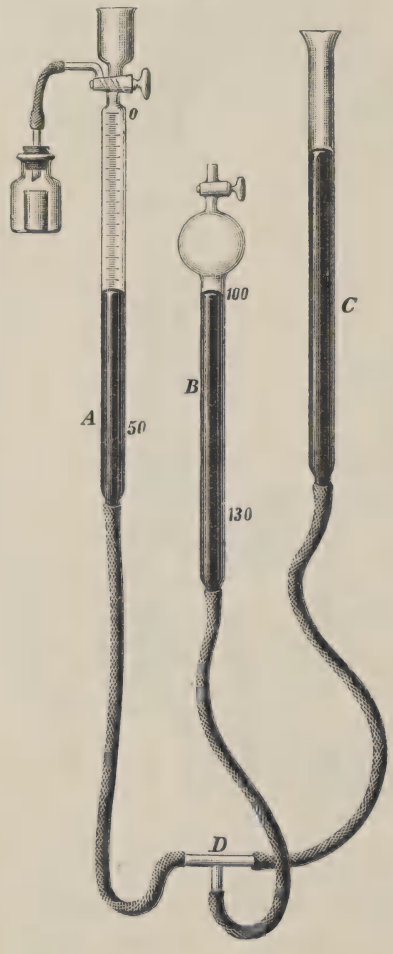
Die in 100 Theile (mit Unterabtheilungen bis $^1/_5$) getheilte Messröhre hat unten einen Dreiweghahn *c*, oben einen einfachen Hahn *d*, welcher in ein nur $^1/_2$ bis 1 mm weites, dickwandiges Rohr auslaufen muss, damit nicht in demselben beim Hin- und Herfüllen von Gasen Bläschen hängen bleiben können. An Stelle des oberen Hahnes kann auch der bei der einfachen Hempel'schen Gasbürette verwendete Verschluss mittelst Gummischlauches und Quetschhahn treten.

Vor Gebrauch der Bürette trocknet man das Messrohr aus, indem man es mit etwas Alkohol ausspült und den darin noch haftenden Alkohol (ohne Anwendung von Wärme) mittelst des Gebläses verjagt. Alsdann wird die Bürette mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt, indem man den Quetschhahnansatz des Hahnes *c* mit der Gasquelle, den Hahn *d* mit dem Aspirator in Verbindung setzt oder auch umgekehrt verfährt. Im Uebrigen ist die Manipulation dieselbe wie bei der gewöhnlichen Hempel'schen Bürette.

9. Lunge's Gasvolumeter[1]).

Dieser sinnreiche, in technischen Laboratorien bereits vielfach eingeführte Apparat setzt sich folgendermassen zusammen. Mittelst eines Dreischenkelrohres (Fig. 34) und genügend langer und dicker Kautschukschläuche sind drei Röhren mit einander verbunden, welche in Klammern eines Stativs senkrecht auf- und niederzuschieben sind. Das eine Rohr ist das Gasmessrohr; dieses kann ein Nitrometer beliebiger Form, eine Bunte'sche Bürette oder ein sonstiger Gasmessapparat sein. Das zweite Rohr, das sogen. Reductionsrohr, ist von der von Lunge[2]) beschriebenen Gestalt, welches als „Reductionsinstrument" in jeder Apparatenhandlung käuflich ist, nämlich ein oben erweitertes Rohr, welches bis zu dem ersten Theilstriche unterhalb der Erweiterung 100 ccm fasst, und darunter im cylindrischen Theile noch 30 bis 40 ccm in $^1/_{10}$ getheilt enthält. Dieses Instrument wird ein für allemal eingestellt, indem man an dem Beobachtungstage Thermometer und Barometer beobachtet, daraus das Volumen ableitet, welches 100 ccm trockner Luft unter den obwaltenden Bedingungen einnehmen würden, das Quecksilber auf diesen Theilstrich einstellt und den oberen Hahn schliesst. Wenn dieser Hahn luftdicht schliesst, so hat man ein für allemal die Reduction auf 0° und 760 mm besorgt; will man sich auf einen Hahn nicht verlassen, so kann man auch statt dessen das Rohr oben mit einer Capillare versehen und diese nach erfolgter Einstellung abschmelzen.

Fig. 34.



[1]) Z. angew. Chem. **1890,** 139; **1891,** 197.

[2]) Chem. Ind. **1885,** 163.

Sollen in dem Gasmessrohr feuchte Gase gemessen werden, so bringt man in das Volumrohr ein kleines Tröpfchen Wasser; für trockene Gase, z. B. das im eigentlichen Nitrometer über Schwefelsäure entwickelte Stickoxyd, muss man umgekehrt, ein Tröpfchen conc. Schwefelsäure in das Volumrohr bringen. Selbstredend wird im ersteren, aber nicht im zweiten Falle die Tension des Wasserdampfes von dem Barometerstand abgezogen.

$$\frac{(273 + t)\,760}{273\ (B)} = \text{Formel für trockene Gase.}$$

$$\frac{(273 + t)\,760}{273\ (B - f)} = \text{Formel für feuchte Gase.}$$

Das dritte vorhin erwähnte Rohr ist nicht eingetheilt und dient als Niveau- oder besser Druckrohr.

In unserem durch Fig. 34 veranschaulichten Falle ist *A* ein gewöhnliches Nitrometer, statt dessen man sich jede andere der bekannten Formen dieses Apparates oder jede andere Gasbürette denken kann. Hier können entweder in dem Rohre selbst oder in dem Anhängefläschchen Gas entwickelt werden, oder das Rohr *A* dient nur als eigentliche Gasbürette, indem man dasselbe mit Doyère-Hempel'schen Absorptionspipetten u. dgl. verbindet, oder Gase aus anderen Apparaten in dasselbe überführt u. dgl. Als Reductionsrohr kann nicht nur jedes der von Winkler und von Lunge beschriebenen Reductionsinstrumente, sondern auch jedes Nitrometer, am besten ein Kugelnitrometer für 140 ccm dienen. *C* ist das Druckrohr. Alle drei sind durch sehr dicken Gummischlauch (13,5 mm äussere, 4,5 mm Lichtweite) mit dem Dreischenkelrohre *D* verbunden. Solch' dicker Schlauch hält den Quecksilberdruck ohne Aufblasen und ohne Drahtschlingen an den Glasröhren aus, wenigstens wenn deren Mündungen ein wenig verdickt sind; er lässt sich leicht über Röhren von 10 mm und mehr Durchmesser ziehen. Alle drei Röhren werden in starken Federklammern gehalten, so dass sie sich mit Reibung auf- und abschieben lassen, aber nicht von selbst herabsinken. Wenn man will, kann man *A* und *B* (dessen oberes Gefäss dann cylindrisch sein muss) mit Wassermänteln versehen und muss dann entsprechend grössere Klammern nehmen; doch ist dies für technische Analysen durchaus nöthig, da beide, dicht nebeneinander stehende Röhren nur bei groben Verstössen ungleiche Temperaturen haben werden. In *B* ist, wie schon bemerkt, ein für allemal eine solche Luftmenge eingeschlossen, dass dieselbe bei 0° und 760 mm im trockenen Zustande = 100 ccm sein würde. Wenn also durch Hebung des Druckrohres *C* das Quecksilber in *B* auf den Theilstrich 100 eingestellt ist, so wird genau der Druck ausgeübt, welcher bei dem herrschenden Thermometer- und Barometerstande nöthig ist, um die Luft in *B* oder irgend ein anderes Gas auf den Normalzustand zu comprimiren.

Gesetzt nun, es sei eine beliebige gasanalytische oder gasvolumetrische

Operation in *A* ausgeübt worden, so geschieht die Ablesung des Gasvolums nicht, wie gewöhnlich, nach Gleichstellung des Niveaus von *A* und *C*. Nur dann, wenn man mit Anhängefläschchen gearbeitet hat, wie bei dem Azotometer, den Methoden mit Wasserstoffsuperoxyd, den Kohlensäurebestimmungen u. dgl., muss man zunächst die Niveaus in *A* und *C* gleichstellen, um das Gas in *A* auf den herrschenden Atmosphärendruck zu bringen, worauf man den Hahn von *A* schliesst, ohne das Gasvolum erst abzulesen. Wird das Gas in *A* selbst entwickelt, oder dorthin von anderwärts übergeführt, so fällt dies natürlich fort. Die wirkliche Ablesung in *A* geschieht erst, nachdem man die drei Röhren so gestellt hat, dass die Niveaus des Quecksilbers in *A* und *B* auf gleicher Höhe stehen und das von *B* zugleich am Punkte 100 steht. Alsdann stehen die Gase in beiden Röhren *A* und *B* unter solchem Druck, dass die Ablesung des Volums anzeigt, wie viel Raum sie im trockenen Zustande bei 0° und 760 mm einnehmen würden. Für *B* ist ja diese Bedingung ein für allemal hergestellt, und in *A* besteht sie jetzt auch, da die Temperatur und der (durch *C* verursachte) Druck gleich dem in *B* sind.

Die verlangte Art der Einstellung ist am leichtesten und äusserst schnell in folgender Art zu bewirken. Das Rohr *A* wird in seiner Klammer festgestellt, *B* und *C* aber gehoben, und zwar *C* um so viel mehr, dass in *B* das Quecksilber auf den Punkt 100 steigt. Nun schiebt man *B* und *C* gleichzeitig in ihren Federklammern in der Art herunter, dass ihr gegenseitiger Abstand erhalten bleibt, bis das Quecksilberniveau in *B*, also der Strich 100, im Niveau des Quecksilbers von *A* steht. Meist wird dies nicht ganz gleichmässig geschehen, aber durch eine neue kleine Verschiebung von *B* sofort vollständig erreicht werden. Diese Doppeleinstellung verlangt nur einige Secunden mehr Zeit als die gewöhnliche Einstellung des Druckrohres auf die Gasbürette allein. Dass man die Gleichstellung der Niveaus von *A* und *B* genau in derselben Art, wie in allen ähnlichen Fällen durch Visiren nach einer Mauerkante, einem Fensterrahmen, einem besonderen Visirlineal mit Libelle oder sonst wie erleichtern kann, ist selbstverständlich.

Die hier beschriebene gleichzeitige Verschiebung zweier mit Quecksilber gefüllten Röhren fällt etwas schwer, wenn man gut spannende Federklammern anwendet. Zudem versagen dieselben mit der Zeit (manchmal ziemlich früh), und bei den etwa 3,5 cm weiten Niveauröhren, wie Lunge diese bei Anwendung grosser Gasmessröhren jetzt stets benützt, kann man die Federklammern überhaupt kaum brauchen und muss zu den allbekannten Schraubklammern zurückkehren, weil hier das Quecksilbergewicht zu gross werden kann. Diese kleinen Uebelstände werden aber vollkommen gehoben, wenn man eine Doppel-Schraubklammer oder Gabelklammer anwendet, wie sie in Fig. 35 und 36 gezeigt ist.

An einer gusseisernen Gabel sitzen vorn zwei korkgefütterte Klammern, eine kleinere *a* für das (unterhalb des 100-Punktes zu fassende) Reductionsrohr und eine grössere *b* für das Niveaurohr. Die Gabel wird durch einen gewöhnlichen oder durch eine Feder noch verstärkten Muff *c* (in Fig. 36 in grösserem Maassstabe gezeichnet) an dem Stativ festgehalten[1]). Durch diese Gabelklammer wird nun das Reductionsrohr mit dem Niveaurohr zu einem gemeinsam beweglichen Systeme vereinigt. Man bringt nach Beendigung der gasanalytischen Operation das System in das ungefähre Niveau des Quecksilbers im Gasmessrohre, stellt das Niveaurohr in seiner Kammer *b* so, dass das Quecksilber im Reductionsrohr genau auf 100 kommt und verschiebt dann die Gabelklammer mit beiden Rohren zusammen durch den Muff *c*, bis die Niveaus im Reductionsrohr und im Gasmessrohr aufeinanderstehen. Alles das braucht nur wenige Secunden und ist weitaus leichter als bei dem früheren Systeme getrennt beweglicher Federklammern.

Fig. 35.

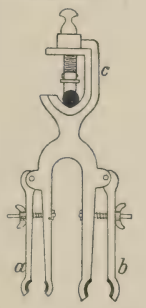
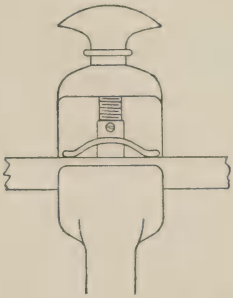


Fig. 36.



In solchen Fällen, wo in das Gasmessrohr ausser dem Quecksilber noch eine andere Flüssigkeit hineinkommt, muss auch deren Druck in Berücksichtigung gezogen werden. So bringt man beispielsweise bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas an dem Reductionsrohr unterhalb des Theilstriches 100 eine besondere Marke an, welche einem Zehntel der Höhe der im Glasmessrohr befindlichen Kalilauge entspricht, deren spec. Gew. = 1,36, also $^1/_{10}$ von dem des Quecksilbers genommen wird. Wenn man nun vor der Ablesung so einstellt, dass das Quecksilber im Reductionsrohr auf 100, im Gasmessrohr aber auf einer Höhe mit der darunter befindlichen Marke steht, so hat man die Höhe der Laugenschicht compensirt.

Es ist nun ohne Weiteres klar, dass bei Anwendung des Gasvolumeters alle Thermometer- und Barometerbeobachtungen, sowie alle Re-

[1]) Solche Doppelklammern liefert u. A. C. Desaga in Heidelberg und J. F. Meyer, Hirschengraben 7, Zürich.

ductionsrechnungen und besondere Tabellen vollkommen wegfallen; das Gasvolumen wird gleich im auf Normalien reducirten Zustande abgelesen. Nur muss man, wie schon oben bemerkt, je nach der Art der analytischen Operation das Reductionsrohr auf trockenes oder feuchtes Gas einrichten.

Wird das Gasvolumeter nur für eine bestimmte sich täglich wiederholende Untersuchung gebraucht, so kann man auf dem Messrohr statt der Eintheilung in ccm, oder neben derselben, gleich Gewichtsmengen in mg, oder aber die bei Anwendung einer bestimmten Substanzmenge erhaltenen Procente anbringen lassen. Am besten vereinigt man beides. Bei Stickstoffbestimmungen nach Dumas würde man, da 1 ccm Stickstoff im Normalzustande 1,254 mg wiegt, Intervalle (Grade) von 0,798 ccm in $^1/_{10}$ getheilt anbringen, von denen jedes = 1 mg N ist, und würde nach Beendigung einer Verbrennung und Abkühlung des Rohres sofort das richtige Gewicht des entwickelten Stickstoffes ablesen. Für die azotometrische Bestimmung des Ammoniakstickstoffes (mit Bromnatron) könnte man entweder dieselbe Eintheilung annehmen, oder, da 1 ccm N im Normalzustande 1,523 mg NH_3 entspricht, Grade von 0,657 ccm = 1 mg NH_3 anbringen lassen. Verwendet man also z. B. 0,200 g Ammoniaksalz, so zeigt jeder Grad im ersteren Falle 0,5 Proc. N, im zweiten Falle 0,5 Proc. NH_3 direct an. Beim Gebrauch des Azotometers müsste man unter Berücksichtigung des Umstandes, dass zu den bei der Reaction mit Bromnatron erhaltenen Cubikcentimetern Gas 2,5 Procente dieses Volumens wegen der Unvollständigkeit der Zersetzung („Stickstoffabsorption") noch hinzuzuzählen sind und dass bei der azotometrischen Analyse folglich 1 ccm N im Normalzustande in Wirklichkeit 1,285 mg Ammoniakstickstoff oder 1,561 mg Ammoniak entspricht, zur Analyse 0,1285 bez. 0,1561 g Ammoniaksalz verwenden, wenn 1 ccm Gas immer 1 Proc. N bez. NH_3 anzeigen soll.

Für Bestimmung von Calciumcarbonat in Knochenkohle, Mergel u. dgl., also als Calcimeter, entspricht jedes ccm CO_2 im Normalzustande 1,966 mg CO_2 oder 4,468 mg $CaCO_3$. Soll also z. B. ein Calcimeter für jeden Theilstrich 1 mg $CaCO_3$ anzeigen, so wird man diese in Zwischenräumen = 0,224 ccm setzen müssen. Verwendet man dann jedes Mal 0,5 g Substanz zur Analyse, so zeigt jeder Theilstrich 0,2 Proc. $CaCO_3$. (Auf die Absorption der CO_2 in der Entwickelungsflüssigkeit muss natürlich Rücksicht genommen werden, wenn diese nicht durch die Art des Entwickelungsapparates ausgeschlossen ist.)

Die folgende Tabelle führt eine Anzahl von Substanzen auf, welche schon jetzt häufig nach gasvolumetrischen Methoden behandelt werden. Die dritte Spalte erklärt die analytische Methode; die vierte giebt das dabei entwickelte Gas an; die fünfte zeigt an, welche Gewichtsmenge der „wirksamen Substanz" (Spalte 2), ausgedrückt in mg, je 1 ccm des ent-

wickelten, auf 0° und 760 mm reducirten Gases entspricht. Wenn man zur Analyse das Hundertfache der in Spalte 5 angezeigten Menge von Substanz verwendet, so giebt je 1 ccm des entwickelten Gases die Gewichtsprocente der wirksamen Substanz direct an. In manchen Fällen wird und muss man das Zweifache, Zehnfache u. dgl. verwenden, wo dann jedes ccm nur 0,5, bez. 0,1 Proc. u. s. w. anzeigt.

Tabelle
zur Berechnung der im Gasvolumeter enthaltenen Gasmengen auf wirksame Substanz.

Bezeichnung der analysirten Substanz.	Wirksamer Bestandtheil.	Analysen-Methode.	Entwickeltes Gas	1 ccm Gas = mg wirksamer Bestandtheil.
Organische Substanzen	Stickstoff	nach Dumas	N	1,254
Ammoniaksalze	do.	durch Bromnatron (Azotometer)	N	1,285 [1])
do.	Ammoniak	do.	N	1,561 [1])
Harn	Harnstoff	do.	N	2,952 [1])
Knochenkohle, Mergel etc.	Kohlensäure	Zersetzung m. HCl	CO_2	1,966
do.	Calciumcarbonat	do.	CO_2	4,468
Braunstein	Mangandioxyd	durch H_2O_2	O	3,882
Chlorkalk	Chlor	do.	O	1,5835
Kaliumpermanganat	Sauerstoff	do.	O	0,715
Chilisalpeter	Natriumnitrat	im Nitrometer	NO	3,805
Nitrose	N_2O_3	do.	NO	1,701
do.	HNO_3	do.	NO	2,820
do.	Salpetersäure 36° B.	do.	NO	5,330
do.	Natriumnitrat	do.	NO	3,805
Nitroglycerin, Dynamit etc.	Trinitroglycerin	do.	NO	3,387
do.	Stickstoff	do.	NO	0,6267
Nitrocellulose, Pyroxylin	do.	do.	NO	0,6267

Die Vorschläge von Lunge[2]) und von Rey[3]) zur Füllung des Gasreductionsrohres vor dem Transport und zur Versendung desselben in gefülltem Zustande übergehen wir hier, da sich diese Versendungsart nicht bewährt hat.

Das Gasvolumeter und seine einzelnen Theile sind u. A. von C. Desaga in Heidelberg zu beziehen.

[1]) Hier ist schon die Correction für die sogenannte „Absorption" des Stickstoffes (d. h. Unvollständigkeit der Reaction) angebracht. Dieselbe beträgt 2,5 Proc. bei den Ammoniaksalzen und 9 Proc. bei Harnstoff.

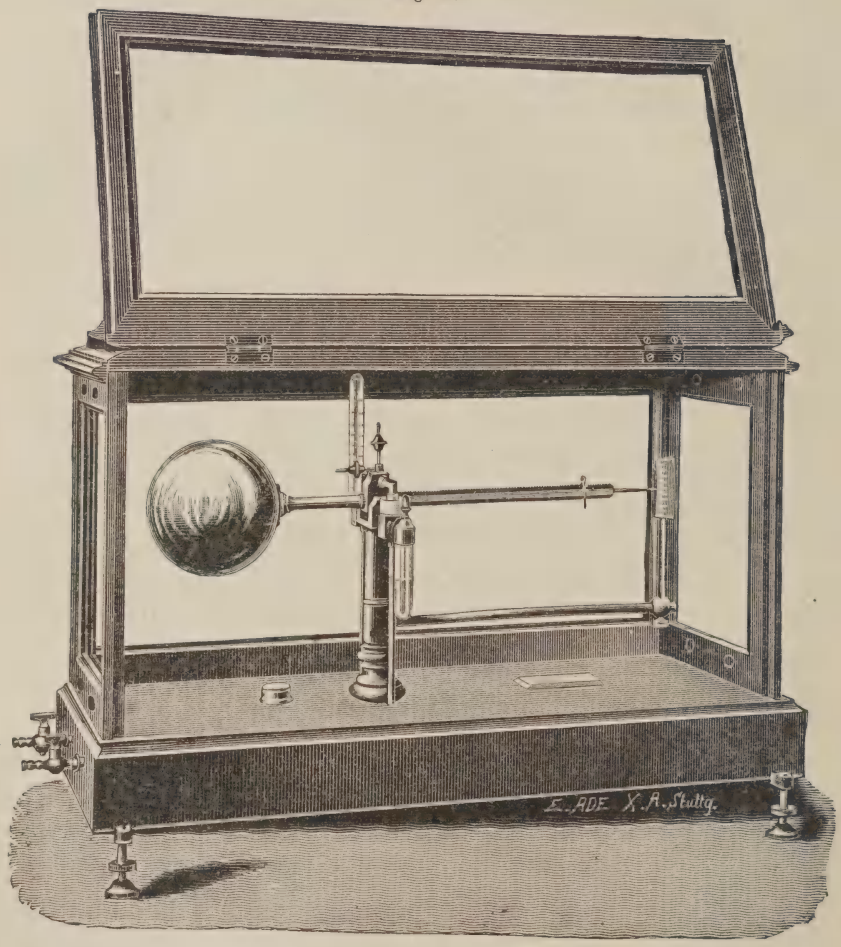
[2]) Z. angew. Chem. **1890,** 228.

[3]) ibidem S. 229.

10. Die Lux'sche Gaswage[1]).

Wir besprechen von den verschiedenen, im Laufe der Jahre construirten Modellen dieser Wage das augenblicklich am meisten angewendete Modell C E.

Fig. 37.



In einem mit Stellschrauben und Dosenlibelle versehenen, verschliessbaren Glaskasten, dessen Vorderseite sich nach oben aufklappen lässt, so dass das ganze Innere des Gehäuses bequem zugänglich ist, erhebt sich in der Mitte eine durchbohrte Messingsäule mit gabelförmig getheiltem

[1]) Zu beziehen durch Friedr. Lux in Ludwigshafen a. Rh.

Kopf. Dieser letztere trägt oben in schwalbenschwanzähnlichen Nuten die Achatlager; an der vorderen und hinteren Stirnseite desselben sind durchbohrte Träger für die Elfenbeinnäpfchen angebracht, welche, mit Quecksilber gefüllt, den gasdichten Verschluss für den Ein- und Austritt des Gases bilden.

Seitlich an diesen Trägern sind Verschraubungen angebracht, um nach Wunsch noch ein Thermometer und ein Manometer zur Messung von Temperatur und Druck des Gases anbringen zu können. Nach unten schliessen an die Träger die Gasleitungsrohre an, welche durch den Boden treten, unterhalb desselben nach einer der Seiten des Gehäuses abbiegen und daselbst aussen in zwei Hähne münden.

In dem Innern der Säule bewegt sich das Gestänge der Feststellungsvorrichtung, welches oben das vertieft cylindrische Lager trägt und durch ein Excenter gehoben und gesenkt wird; letzteres sitzt auf einer Axe, welche nach vorn durch die Mitte des Stirnrahmens tritt und daselbst mit einem geränderten Knopf versehen ist.

Der Wagebalken gleicht demjenigen von Modell E, besteht also aus dem Mittelkörper mit den winkelförmigen Ansatzröhrchen, sowie den beiden Regelungsschrauben, der Messinghohlkugel und dem sechskantigen eigentlichen Balken, welcher mit einer Theilung und entsprechenden Einkerbungen zur Aufnahme des Reiters versehen ist. An seinem Ende trägt der Balken eine feine Stahlspitze, welche über dem Gradbogen spielt; letzterer ist durch ein Messingstängchen fest mit der Säule verbunden.

Der Wagebalken ist in 100 Th. getheilt und von 10 zu 10 Th., vom Mittelkörper an gerechnet, mit den Bezeichnungen 0,0 0,1 . . . . . 1,0 versehen. Der Gradbogen ist in 50 Th. getheilt, deren mittelster die Bezeichnung 0,0 trägt, während nach oben und unten von 10 zu 10 Th. die Bezeichnungen 0,1 0,2 stehen. Oberhalb der Bezeichnung 0,0 ist ein Pluszeichen (+), unterhalb derselben ein (—) angebracht.

Bei Aufstellung der Wage verfährt man in der Weise, dass man zunächst dem ganzen Apparat einen möglichst festen, dem directen Sonnenlicht sowie starken Temperaturwechseln nicht ausgesetzten Standort giebt, und das Gehäuse mittelst der Stellschrauben und unter Beobachtung der Dosenlibelle genau wagrecht einstellt.

Sodann füllt man das in zwei Fläschchen beigegebene Quecksilber in die Elfenbeinnäpfchen ein, setzt den Wagebalken auf die Lager auf und stellt denselben durch Rechtsdrehen des geränderten Knopfes zunächst fest. Hierauf setzt man den aus Nickel verfertigten Reiter auf die mit 1,0 bezeichnete Stelle des Balkens so auf, dass er frei beweglich in der betreffenden Einkerbung sitzt.

Löst man nun die Wage aus, so soll die Spitze des Zeigers genau auf die Stelle 0,0 des Gradbogens zeigen; man erreicht dies leicht durch ent-

sprechendes Verstellen der in wagrechter Richtung verschiebbaren, am Mittelkörper angebrachten Regelungsschraube.

Hierauf setzt man den Reiter auf 0,8 des Balkens. Hat die Wage die richtige Empfindlichkeit, so soll jedem Grad auf dem Balken ein Grad des Bogens entsprechen; es muss also nunmehr der Zeiger sich auf + 0,2 des Gradbogens einstellen (0,8 + 0,2 = 1,0). Auch dies wird leicht und zwar durch entsprechendes Verstellen der in senkrechter Richtung beweglichen Regelungsschraube erreicht, wie dies ausführlich in der ersten Beschreibung der Gaswage geschildert ist, und die Wage ist alsdann zum Gebrauch fertig.

Beim Gebrauch der Gaswage Modell C E verfährt man in der Weise, dass man, nachdem die Prüfung und Einstellung wie geschildert vorgenommen worden ist, das Gas in den Apparat eintreten lässt, und, bei festgestelltem Wagebalken, den Reiter an eine Stelle setzt, welche dem vermutheten specifischen Gewicht des zu untersuchenden Gases annähernd entspricht. Man wird also beispielsweise den Reiter bei Steinkohlengas auf 0,4 setzen.

Die Bohrungen sind bei dem neuen Modell soweit gehalten, dass bei einem Druck von etwa 25 mm Wassersäule nach 2—3 Minuten nahezu alle Luft ausgetrieben, nach 5 Minuten der Apparat mit reinem Gas gefüllt ist.

Löst man die Wage versuchsweise aus, so stelle sich beispielsweise der Zeiger auf + 0,07 des Gradbogens ein: das specifische Gewicht des Gases wäre dann 0,4 + 0,07 = 0,47. Hätte sich der Zeiger dagegen beispielsweise auf — 0,02 des Gradbogens gestellt, so würde dies ein specifisches Gewicht von 0,4—0,02 = 0,38 anzeigen.

Da nun auf dem Gradbogen 25 Th. nach oben und ebenso viele nach unten abgetragen sind, so beherrscht man mit der einen Stellung des Reiters (auf 0,4) die specifischen Gewichte von 0,15—0,65. Und da, selbst wenn man das Gas direct einer einzelnen Retorte entnimmt, die specifischen Gewichte diese Grenzen kaum, bei gewöhnlicher Entnahme aber nie erreichen, so ergiebt sich daraus, dass das Arbeiten mit der Wage C E nicht umständlicher ist wie mit dem früheren Modell C; dass es um vieles zuverlässiger ist, ergiebt sich aus dem Obigen.

Zu einer von Lunge gewünschten Gaswage für die Bestimmungen der schwefligen Säure in den Kiesöfen ist es noch nicht gekommen. Auch für die Kohlensäurebestimmungen im technischen Betriebe ist die Lux'sche Wage noch nicht empfindlich genug. Sobald das Aluminium noch billiger geworden und namentlich, sobald man ein Löthverfahren für dasselbe hat, wird Lux für solche Zwecke Gaswagen ganz in Aluminium bauen mit dreifacher Empfindlichkeit bei im Uebrigen unveränderten Abmessungen[1]).

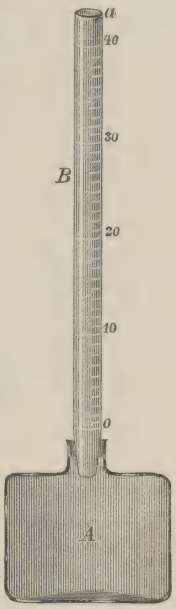
[1]) Gef. Privatmittheilung von Herrn Fr. Lux an den Herausgeber.

11. Das Schumann'sche Volumenometer[1]).

Wir verlassen hiermit das specielle Gebiet der Gasanalyse und betrachten hier noch unter 11. u. 12. zwei andere Apparate, welche ebenfalls in technischen Laboratorien häufige Anwendung finden.

Der erste derselben, das Volumenometer von Schumann[2]) — von demselben zunächst für die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Cement empfohlen — ist vorzüglich geeignet zur raschen Ermittlung des specifischen Gewichtes pulverförmiger, in Wasser ganz oder theilweise löslicher Körper.

Fig. 38.



Dieser Apparat besteht aus zwei Theilen: dem Glasgefässe *A* und dem Glasrohre *B*, welches vollkommen luftdicht in die Oeffnung von *A* eingeschliffen ist. *B* hat eine aufwärts steigende Theilung von 0—40 ccm; die einzelnen Cubikcentimeter sind wieder (auf der Zeichnung in Fig. 38 nicht erkennbar!) in Zehntel-Cubikcentimeter eingetheilt.

Das Princip des Apparates beruht darauf, dass man eine bestimmte Menge der Substanz, deren specifisches Gewicht ermittelt werden soll, abwägt und das zugehörige Volumen mit Hilfe des Apparates ermittelt.

Zu diesem Zwecke füllt man zunächst das Glasgefäss *A* mit Terpentinöl an und entfernt durch passendes Heben und Neigen des Gefässes die Luftblase, welche beim Einfüllen des Wassers an der oberen inneren Wandung zurückbleibt. Alsdann setzt man die getheilte Messröhre *B* ein und stellt den Apparat in ein Gefäss mit Wasser, welches das Gefäss *A* beinahe in seiner ganzen Höhe bedeckt. Es geschieht dies, damit das Innere des Gefässes *A* während der Dauer des Versuches beständig eine gleichmässige Temperatur besitzt, wodurch ein durch Temperaturschwankungen bewirktes fehlerhaftes Steigen oder Sinken der Flüssigkeitssäule im Messrohre vermieden wird. Aus demselben Grunde muss auch sämmtliches zu dem Versuche benutztes Wasser längere Zeit vorher in den Versuchsraum gestellt werden.

Man wägt nun, nachdem die Flüssigkeitssäule im Apparate mittelst einer langröhrigen Pipette genau auf Null eingestellt wurde und das Niveau einige Minuten constant blieb, ein bestimmtes Gewicht der Substanz ab,

[1]) Z. anal. Chem. **23,** 178.

[2]) Von Michaelis (Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeitung **10,** 101) und von Thörner (St. u. E. **1884,** 594 und in anderer Modification Rep. an. Ch. **1885**, 25) sind ganz ähnliche Volumenometer angegeben worden.

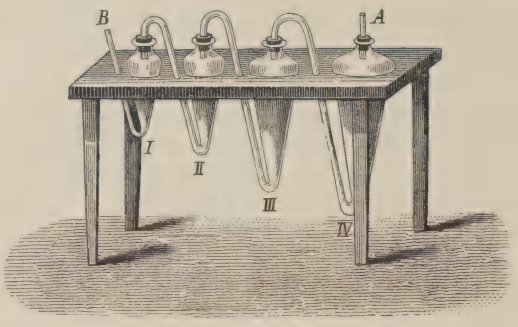
bringt sie nach und nach in das Messrohr (wobei man dasselbe zeitweise leicht mit der Hand klopft) und berechnet, nach Austreibung aller Luftblasen, aus der abgelesenen Volumenzunahme in Cubikcentimetern das specifische Gewicht.

Der einfache Apparat ist zum ungefähren Preise von M. 6 allenthalben zu beziehen.

12. Schlämmapparate.

In Fabriklaboratorien sind wohl der Nöbel'sche und Schöne'sche Schlämmapparat am verbreitetsten. Natürlich existiren sehr viele Fabriklaboratorien, welche mit Schlämmanalysen nie etwas zu thun haben. Da wo aber Thonanalysen u. dgl. eine Rolle spielen, wird man auch mit

Fig. 39.



mechanischen Schlämmanalysen zeitweise sich zu befassen haben. Indem ich im Uebrigen auf den mechanischen Theil des Abschnittes Bodenanalyse verweise, lasse ich hier die Beschreibung der genannten beiden Apparate folgen.

A. Der Nöbel'sche Apparat. Derselbe besteht aus vier einzelnen Schlämmgefässen, welche in der auf Fig. 39 ersichtlichen Weise mit einander verbunden und in einem hölzernen Stative eingelassen sind. Man bringt die vorbereitete, mit Wasser gekochte Substanz[1]) in das Gefäss I, verbindet *B* mit der Wasserleitung und lässt das Wasser je nach der gewünschten Stromgeschwindigkeit mehr oder weniger rasch hinzuströmen. Die zu schlämmende Substanz wird durch das Wasser aufgerührt. Die specifisch leichteren Theile werden schwebend erhalten, während die specifisch schwereren wieder zu Boden sinken. Die trübe, die leichteren Theile enthaltende Flüssigkeit fliesst nach II über, wo sich abermals die

[1]) Die Details finden sich bei nachfolgender Beschreibung des Schöne'schen Apparates und beim Abschnitte „Bodenanalyse".

schwereren Körner zu Boden setzen u. s. w. Im Gefäss IV sammeln sich schliesslich die leichtesten Theilchen an. Setzt man das Schlämmen weiter fort, so fliessen die leichtesten Theilchen aus *A* heraus in ein untergestelltes Becherglas.

B. Der Schöne'sche Apparat[1]). Eine mit diesem Apparate ausgeführte Schlämmanalyse erfordert entschieden weit mehr Zeit, als es mit anderen Schlämmapparaten der Fall ist. Dagegen hat der Schöne'sche Apparat den Vortheil, dass er sicher arbeitet und übereinstimmende Resultate giebt. Er ist bequem zu handhaben und kann man ihn, wenn er einmal in Gang gesetzt ist, ruhig sich selbst überlassen.

Fig. 40.

Der wesentlichste Theil des Schöne'schen Apparates ist der Schlämmtrichter (Fig. 40). Der cylindrische Theil *B C*, der eigentliche Schlämmraum, ist 10 cm lang und hat einen inneren Durchmesser von möglichst genau 5 cm. Der conische Theil *C D* ist 50 cm lang. Es ist durchaus nothwendig, dass der Durchmesser an seinem unteren Ende bei *D* im Lichten keinesfalls grösser als 5 mm, aber auch nicht kleiner als 4 mm ist. Ebenso gross muss der innere Durchmesser in der halbkreisförmigen Biegung *D F E* und das untere an *E* liegende Ende der Röhre *E G* sein, während letztere nach oben hin weiter, aber nicht enger sein darf.

Die Abflussröhre *H J K L* ist aus einem Stück und zwar aus einer Barometerröhre hergestellt, deren äusserer Durchmesser 7—10 mm, deren innerer aber möglichst genau 3 mm betragen muss. Der Winkel bei *J* darf nur zwischen 40 und 45°, nicht grösser sein; die Biegung muss kurz sein, ohne dass das Innere der Röhre verengt ist.

Die Ausflussöffnung befindet sich an der tiefsten Stelle der Biegung *K*, möglichst in der Axe des Schenkels *K L* und ist so angebracht, dass der ausfliessende Wasserstrahl ein wenig schräg nach unten gerichtet ist. Form und Grösse der Oeffnung sind von Wichtigkeit. Sie soll kreisförmig sein, abgeschmolzene Ränder und einen Durchmesser von $1^1/_2$ mm haben. Kleiner als $1^1/_2$ mm und grösser als $^1/_3$ mm darf letzterer nicht sein.

Der Schenkel *K L* ist etwas über $1^2/_3$ m lang. Er dient zum Messen

[1]) E. Schöne „über Schlämmanalyse und einen neuen Schlämmapparat". Berlin, W. Müller, 1867. W. Schütze, in Notizbl. 1872 S. 188; vgl. auch Rose-Finkener, analyt. Chemie, Leipzig, 1871, Bd. II S. 717 und Post's Chem.-Techn. Analyse II S. 1003.

des Druckes, unter dem das Wasser bei *K* ausfliesst und ist mit einer Theilung versehen, deren Nullpunkt am Boden der Röhre liegt. Die Theilung ist von 1—10 cm in mm, von 10 bis 50 cm in $^1/_2$ cm und darüber in ganzen cm.

Mit den angegebenen Dimensionen des Trichters und der Abflussröhre kann man die Geschwindigkeit im Schlämmraume von 0,2 bis 4 mm pro Secunde variiren lassen. Selbstverständlich kann man die Stromgeschwindigkeit nach Bedürfniss abändern, indem man entweder den Durchmesser im Schlämmraume (der jedoch nicht grösser als 5 cm gewählt werden darf) oder die Grösse der Ausströmungsöffnung gleichzeitig mit der Weite des Abflussrohres ändert. Im Uebrigen sind aber alle Dimensionen und Formen in oben beschriebener Weise einzuhalten.

Das Zuflussrohr *G* wird durch eine Leitung, in welche ein gut geschliffener Hahn mit nicht zu enger Oeffnung und etwas langem Griff zur Regulirung des Wasserzuflusses eingeschaltet ist, mit einem Wasser-Reservoir verbunden, welches bei etwa 25 l Inhalt höchstens 10 cm hoch sein darf. Dasselbe ist zweckmässig ein 1 m langer, 25 cm breiter und 10 cm hoher, aus lackirtem Weissblech angefertigter Kasten. Derselbe besitzt oben eine luftdicht verschliessbare, zum Nachfüllen bestimmte Oeffnung und ausser dem im Boden befindlichen, mit der Leitung zu verbindenden Tubus noch einen Tubus ganz unten in der vorderen Seitenfläche. In letzterem steckt vermittelst eines Korkes eine senkrecht nach oben gebogene Glasröhre, durch welche beim Ausfliessen des Wassers die Luft in den geschlossenen Raum eintritt und welche bei Nachfüllen zugleich als Wasserstandszeiger dient.

Vor der Benutzung des Schöne'schen Schlämmapparates muss man ermitteln, in welcher Beziehung die Geschwindigkeit des Wassers in dem Schlämmraume zu dem Stand des Wassers in dem Druckmesser steht. Die Geschwindigkeit ist gleich der Ausflussmenge in einer Secunde, dividirt durch den Quadratinhalt des Querschnittes des Schlämmraumes. Um letzteren zu bestimmen, macht man etwas oberhalb *C* mit einem Diamanten eine Marke und lässt (nachdem alle Luft ausgetrieben) das Wasser bis zu dieser Stelle einfliessen. Alsdann lässt man aus einer Bürette 50 ccm Wasser hinzufliessen und misst den Höhenunterschied im Schlämmraume mittelst eines angelegten Maassstabes oder besser durch ein Kathetometer. Indem man mit dieser Höhe dividirt in die zugegossenen 50 ccm, erhält man den Quadratinhalt des mittleren Querschnittes des Schlämmraumes.

Die zu schlämmende Substanz bedarf einer Vorbereitung, ehe sie in den Schlämmtrichter kommt. Man verwendet etwa 30 g, welche man feingepulvert längere Zeit mit Wasser kocht, so dass sich die einzelnen Bestandtheile (z. B. Thon und Sand) völlig von einander trennen. Enthält

die Probe organische Substanz (Humus), so wird sie vorher zur Zerstörung derselben geglüht. Bei Sandboden geht dies ohne Bedenken; bei Thonboden dagegen ist es vorzuziehen, die Probe wenigsten 1 Stunde lang mit Wasser zu kochen, dem 1—2 Proc. Alkalihydrat zugesetzt sind. Kalkhaltige Bodenarten müssen ausserdem mit verdünnter kalter Salzsäure behandelt werden, um die kohlensauren Erden, die häufig kleinere Trümmer verkitten, zu entfernen. Nach beendeter Kohlensäureentwickelung muss die Salzsäure völlig ausgewaschen werden. Die mit Wasser 1 Stunde unter Umrühren und Ersatz des verdampften Wassers gekochte Probe (ca. 25—50 g mit 200—300 ccm Wasser) wird mit Wasser auf ein kleines Sieb gegossen, dessen Maschenquadrate von 0,2 mm Seite sind.

Die durch das Sieb gegangene trübe Flüssigkeit lässt man in einem niedrigen Gefässe einige Stunden stehen, giesst die Flüssigkeit in ein Becherglas und bringt nur den Bodensatz in den Schlämmtrichter. Man darf hierbei nur so viel Wasser anwenden, dass das Niveau eben den eigentlichen Schlämmraum bei *C* erreicht. Während des Einspülens der Probe lässt man durch geringes Oeffnen des Hahnes Wasser zufliessen, aber nicht mehr, als nöthig ist, um ein Festsetzen der Körner in der Spitze des Trichters zu verhindern.

Hierauf lässt man das Wasser sehr langsam in dem cylindrischen Theile steigen. Wendet man z. B. eine anfängliche Geschwindigkeit von 0,2 mm an, so darf der 10 ccm hohe Schlämmraum sich erst in 500 Secunden mit Wasser vollständig füllen. Man setzt nun das Ausflussrohr auf, regulirt, sobald das Wasser aus letzterem zu fliessen beginnt, den Wasserzufluss genau und lässt (ohne Unterbrechung) die verschiedenen Geschwindigkeiten, die man anwenden will, nach einander wirken. Man erhält so in den verschiedenen der Reihe nach untergestellten Bechergläsern die gewünschte Anzahl von Gruppen von bestimmter Körnergrösse. Für Geschwindigkeiten unter 0,5 mm lässt man zum Abschlämmen jeder Körnergruppe 3 Liter, bei höheren Geschwindigkeiten 4 resp. 5 Liter durch den Schlämmtrichter gehen. In die Druckröhre gelangte Schaumblasen, welche das Ablesen erschweren, entfernt man durch wiederholtes kräftiges Hineinblasen in die Röhre. Die Bechergläser mit den abgeschlämmten Flüssigkeiten lässt man bis zur vollkommenen Klärung ruhig stehen; alsdann zieht man die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab und spült den Rückstand in eine kleine Porzellanschale, wo man ihn trocknet und wägt. Die feinsten abschlämmbaren Theilchen bestimmt man, da ihr völliges Absetzen zu lange dauert, aus der Differenz. Oder man setzt dem Wasser 1—2 Proc. anderthalbfach kohlensaures Ammoniak zu, worauf die Klärung in einigen Stunden erfolgt.

Bei dem anfänglichen Durchtreiben der mit Wasser gekochten Probe durch ein Sieb von 0,2 mm Maschenweite bleibt auf dem Siebe ein

aus grobem Sand und Steinchen bestehender Rückstand. Derselbe wird in eine Porzellanschale gespült, decantirt, bei 120° getrocknet und gewogen.

Bei einer Stromgeschwindigkeit von 0,2 mm pro Secunde werden die feinen Theilchen bis 0,01 mm Korngrösse abgeschlämmt.

Stromgeschwindigkeit von 0,5 mm pro Sec. Schlämmproduct: Staubfeine Theilchen von 0,01—0,02 mm Korngrösse. (Schluff.)

Stromgeschwindigkeit von 2 mm pro Sec. Schlämmproduct: Staubsand von 0,02—0,05 mm Korngrösse.

Der im Schlämmtrichter bleibende Rückstand wird in eine Schale gespült. Er ist Feinsand von 0,05—0,2 mm Korngrösse.

Alle Theile werden für sich bei 120° getrocknet und gewogen und die feinsten Theilchen durch Differenz bestimmt.

Die Maassanalyse.

I. Die Indicatoren.

Allgemeines.

Die bei dem beständigen Zuwachs an neu eingeführten Indicatoren sehr nothwendig gewordene nüchterne Klärung der Ansichten über ihre Brauchbarkeit hat sich in den letzten Jahren an Hand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen über diesen Gegenstand in genügender Weise vollzogen.

Nach wie vor den ersten Rang nimmt Lackmus in der Form von empfindlicher Lackmustinctur und von ebensolchem Papier ein. Neben Lackmus sind Methylorange und Phenolphtaleïn Dank ihren guten Eigenschaften die verbreitetsten Indicatoren geworden. Rechnet man dazu noch für gewisse Specialfälle Lackmoidpapier und Curcumapapier, so hat man die Zahl der für die analytische Praxis wirklich nothwendigen, wesentlichen Indicatoren eigentlich erschöpft. Häufiger gebraucht werden gegenwärtig ausserdem noch: Lackmoid- und Cochenilletinctur, Rosolsäure und Phenacetolin. Sehr aufgeräumt hat die Kritik mit den zahlreichen übrigen Indicatoren, von welchen manche ursprünglich mit mehr oder weniger hohen Erwartungen begrüsste — wie Congoroth, Galleïn, Poirrier's Blau, Fluoresceïn — in ihrer Bedeutung ganz erheblich reducirt erscheinen.

Trotzdem wird auch in Zukunft die Anwendung aller dieser minderwichtigen Indicatoren in beschränkter Weise wohl fortbestehen, was aus verschiedenen Ursachen leicht erklärlich ist. Abgesehen davon, dass von vielen dieser Indicatoren zweiter Klasse in gewissen Specialfällen (wie z. B. vom Congoroth, Benzopurpurin B und Poirrier's Blau zur Erkennung geringer Mengen Säure und von Galleïn und dem mit Säure violett gemachten Benzopurpurin B zum Nachweis von Spuren Alkalis) ein nützlicher Gebrauch gemacht werden kann, spielt hierbei natürlich auch Gewohnheit und Liebhaberei eine Rolle mit. Vor allen Dingen aber muss das subjective Farbenunterscheidungsvermögen des Einzelnen hier genannt werden. Wenn manche Chemiker allen Ernstes mit dem so vorzüglichen Methyl-

orange keine brauchbaren Resultate erzielen und wenn Andere dafür beispielsweise den Farbenumschlag, welchen Aethylorange beim Titriren von Alkali mit Säure giebt, als bei weitem schärfer wie den entsprechenden Farbenumschlag des erstgenannten Indicators finden, während wieder andere Chemiker mit Aethylorange absolut nicht titriren können, so ist eben an allen diesen Meinungsverschiedenheiten in erster Linie die Verschiedenheit des Auges der Einzelnen Schuld. Aus diesem Umstande erklären sich denn auch in den meisten Fällen die oft einander so widersprechenden Urtheile über die Empfindlichkeit eines Indicators von verschiedenen Beobachtern.

Die in der Technik gebräuchlichsten Indicatoren kann man nach Thomson[1]) in folgende 3 Gruppen eintheilen, deren Kenntniss für das Verhalten der einzelnen Indicatoren in besonderen Fällen werthvolle Fingerzeige giebt.

I. Ueberwiegend durch alkalische Substanzen beeinflusst	II. Ueberwiegend durch Säuren beeinflusst	III. Ueberwiegend durch Säuren beeinflusst, doch weniger stark als II. Zwischen I. und II. stehend
Methylorange	Phenolphtaleïn	Lackmus
Lackmoid	Curcuma	Rosolsäure[2])
Cochenille	—	Phenacetolin

Nicht selten zeigen verschiedene Indicatoren bei einer und derselben chemischen Substanz verschiedene Reaction an. So ist neutrales Kaliumchromat und Natriumacetat gegen Phenolphtaleïn neutral, gegen Lackmus und Curcuma schwach alkalisch und gegen Poirrier's Blau letztgenannte Substanz sauer. Einfachsaure phosphorsaure und arsensaure Salze, die gegen Lackmus und Methylorange alkalisch reagiren, sind gegen Phenolphtaleïn neutral und gegen Poirrier's Blau sauer. Ebenso reagirt Borax, welcher gegen alle anderen Indicatoren alkalisch ist, sauer gegen Poirrier's Blau. Borsäure, die auf Curcumapapier bekanntlich eine den Alkalien ähnliche rothe Färbung erzeugt, ist ohne Einwirkung auf Methylorange, so dass man Säure unter Anwendung von Methylorange mit Boraxlösung titriren kann[3]). — Urin, der gegen Lackmus und Phenolphtaleïn meist sauer reagirt, verhält sich gegen Lackmoid stark alkalisch. — Frische Milch zeigt gegen Lackmus neutrale resp. amphotere Reaction und ist gegen Lackmoid entschieden alkalisch, gegen Phenolphtaleïn entschieden sauer u. s. w.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **6**, 175.

[2]) Hinsichtlich ihres Verhaltens zu schwefliger Säure und deren Salzen zur Phenolphtaleïngruppe gehörend.

[3]) Vorschlag von A. Joly (C. r. **100**, 103).

Hinsichtlich der Genauigkeit des Neutralpunktes verschiedener Indicatoren bei verschieden grossem Flüssigkeitsvolumen ist nach Seyffart zu bemerken, dass nur bei Anwendung von Methylorange die angewendeten Volumina Normal-Säure und -Alkali einander absolut proportional sind. Dagegen wächst bei Lackmus, Lackmoid, Rosolsäure und Phenolphtaleïn die Unsicherheit in der Beurtheilung des Farbenumschlages, welcher den neutralen Punkt anzeigt, meist mit der grösseren Menge Normallösung, und zwar wegen des unvermeidlichen Gehaltes der Aetzalkalilösungen an Alkalicarbonat.

Ein beliebiger Wechsel der Indicatoren in der technischen Betriebscontrole ist absolut zu verwerfen, da er oft ganz verschiedene, nicht vergleichbare Resultate liefert. So hat man in Zuckerfabriken beobachtet, dass bei Bestimmung der Alkalität der Säfte Rosolsäure im Verhältniss zu Phenolphtaleïn bis zu 30 Proc. Alkalität mehr ergiebt, und ähnliche Beispiele wird fast jeder Techniker aus seiner Praxis zu berichten wissen.

Im Folgenden theilen wir eine von Thomson[1]) aufgestellte Tabelle mit, in welcher die arabischen Ziffern die Anzahl von Atomen Wasserstoff angeben, welche im Molecül der Säure durch Natrium ersetzt sind, wenn Neutralität eintritt. Wenn der Endpunkt mit dem Indicator nicht genau zu erkennen ist, findet sich nur ein Strich in der Tabelle.

Tabelle der Basicität der Säuren, mit den verschiedenen Indicatoren beim Titriren mit Natronlauge.

Säuren	Methylorange	Phenolphtaleïn		Lackmus	
	in der Kälte	in der Kälte	kochend	in der Kälte	kochend
Schwefelsäure H_2SO_4	2	2	2	2	2
Salzsäure HCl	1	1	1	1	1
Salpetersäure HNO_3	1	1	1	1	1
Unterschweflige Säure $H_2S_2O_3$	2	2	2	2	2
Kohlensäure H_2CO_3	0	1 (verdünnt)	0	—	0
Schweflige Säure H_2SO_3	1	2	—	—	—
Phosphorsäure H_3PO_4	1	2	—	—	—
Arsensäure H_3AsO_4	1	2	—	—	—
Arsenige Säure $HAsO_2$	0	—	—	0	0
Salpetrige Säure HNO_2	Indicator zersetzt*)	1	—	1	—
Kieselsäure H_2SiO_4	0	—	—	0	0

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **6,** 175.

*) Carpenter (Journ. Soc. Chem. Ind. **1886,** 187) oxydirt desshalb bei der Untersuchung der Bleikammergase die in Natron aufgefangenen Gase vor der Titrirung mit Wasserstoffsuperoxyd.

Säuren	Methylorange	Phenolphtaleïn		Lackmus	
	in der Kälte	in der Kälte	kochend	in der Kälte	kochend
Borsäure H_3BO_3	0	—	—	—	—
Chromsäure H_2CrO_4	1	2	2	—	—
Oxalsäure $H_2C_2O_4$	—	2	2	2	2
Essigsäure $HC_2H_3O_2$	—	1	—	1 (nahezu)	—
Buttersäure $HC_4H_7O_2$	—	1	—	1 „	—
Bernsteinsäure $H_2C_4H_4O_4$	—	2	—	2 „	—
Milchsäure $HC_3H_5O_3$	—	1	—	1	—
Weinsäure $H_2C_4H_4O_6$	—	2	—	2	—
Citronensäure $H_3C_6H_5O_7$	—	3	—	—	—

Ebenso wie für Natron gilt die Tabelle auch für Ammoniak, mit Ausnahme des Phenolphtaleïns, das bekanntlich bei Ammon keinen scharfen Endpunkt giebt.

H. Trommsdorff, Erfurt hatte die Güte, mir eine von ihm ausgearbeitete Tabelle der Empfindlichkeit der hauptsächlichsten Indicatoren mitzutheilen. Verwendet wurden für diese Versuche 100 ccm destillirtes Wasser, diese mit dem Farbstoffe tingirt und nun von der Normalflüssigkeit zugesetzt bis zum deutlichen Farbenumschlag. Meist wurde bei Verwendung von Säure wieder mit Base zurücktitrirt, mit Säure nochmals titrirt und dann eine andere Base verwendet, so dass in der Regel die Empfindlichkeit gegen Säure, gegen fixes Alkali und gegen Ammoniak festgestellt wurde. Abgesehen von den Stoffen, welche für Ammoniak-Titration überhaupt nicht brauchbar sind, scheint die Empfindlichkeit der meisten Indicatoren gegen Ammoniak grösser zu sein, als gegen Natron oder Kali. (Siehe die Tabelle auf S. 111).

Wir lassen hier noch folgen eine Tabelle von Dieterich[1]) über die Empfindlichkeitsgrenze von Reagenspapieren: s. S. 112.

Lackmus und Curcuma sollten stets in gereinigtem Zustande angewendet werden, die übrigen Indicatoren prüft man nach Thomson (l. c.) am besten dadurch, dass man sie praktisch verwendet und sieht, ob sie hinsichtlich der Empfindlichkeit und des Verhaltens zu schwächeren und mehrbasischen Säuren dem entsprechen, was man den Angaben der Literatur nach von ihnen verlangen darf.

Schliesslich sei noch auf die eingehende Zusammenstellung der Literatur über die einzelnen Indicatoren in Z. anal. Ch. (1885, 222 und namentlich 1888, 36—61) hingewiesen.

[1]) Pharm. Centr. 1887, 498.

Empfindlichkeits-Tabelle der wichtigsten Indicatoren (von H. Trommsdorff, Erfurt).

Indicator	Lösungs-Verhältniss	Von der Lösung verwendet auf 100 ccm zu titrirender Flüssigkeit	Verbrauchte ccm titrirter Lösungen
Phenolphtaleïn	1:100 Alkohol	0,5 ccm	Zu deutlicher Rothfärbung verbraucht 0,5 ccm $^1/_{100}$ KOH.
Methylorange	1:200 Wasser	0,05 - 0,10 - 0,20 -	Verbraucht 1 ccm $^1/_{100}$ H Cl, zurück 0,9 ccm $^1/_{100}$ NH_3, wieder sauer 1 ccm $^1/_{100}$ H Cl, zurück 1 ccm $^1/_{100}$ KOH. Die verwendete Menge Indicator erschien nicht beeinflussend.
Aethylorange	1:400 30proc. Spiritus	0,2 -	Verbraucht 3 ccm $^1/_{10}$ H Cl, ist also anscheinend bedeutend weniger empfindlich.
Tropäolin 00	1:400 30proc. Spiritus	0,2 -	Verbraucht 2,5 ccm $^1/_{10}$ H Cl.
Phenacetolin	1:200 Alkohol	0,1 - 0,2 -	Verbraucht 0,1 ccm $^1/_{10}$ KOH, bei Verwendung von 0,2 ccm Umschlag deutlicher.
Poirrier's Blau	1:200 Wasser	0,1 -	Heiss titrirt auf Zusatz von 0,7 ccm $^1/_{100}$ KOH farblos, zurück durch 1,2 ccm $^1/_{100}$ H Cl violett.
Galleïn	1 Th. des Handelsproductes u. 2 Th. Alkohol	0,1 -	Durch 1,2 ccm $^1/_{100}$ H Cl bräunlich entfärbt, durch 1,6 ccm $^1/_{100}$ NH_3 violett, hierauf 1,2 ccm $^1/_{100}$ H Cl, wieder zurück durch 0,7 ccm $^1/_{100}$ KOH.
Fluoresceïn	1:100 Alkohol	0,1 -	Fluorescenz verschwunden durch 0,5 ccm $^1/_{10}$ H Cl.
Lackmus, gereinigt	1:10 Wasser	0,2 -	Durch 0,05 ccm $^1/_{10}$ H Cl, resp. 0,1 ccm $^1/_{10}$ KOH.
Azolithmin	1:100 Wasser	0,5 -	Durch 1,2 ccm $^1/_{100}$ H Cl und 3 ccm $^1/_{100}$ KOH.
Apfelsinentinctur	1:5	1,0 -	Verbraucht 0,1 ccm $^1/_{10}$ KOH.
Congoroth	1:100 30proc. Spiritus	0,1 -	Verbraucht 0,7 ccm $^1/_{100}$ H Cl u. 0,6 ccm $^1/_{100}$ NH_3, dagegen 2,5 ccm $^1/_{100}$ KOH.
Rosolsäure	1:100 60proc. Spiritus	0,5 -	Verbraucht 0,7 ccm $^1/_{100}$ H Cl. 0,8 - $^1/_{100}$ NH_3. 4,1 - $^1/_{100}$ KOH.
Corallin	1:100 Wasser	0,5 -	Verbraucht 0,6 ccm $^1/_{100}$ HCl. 0,8 - $^1/_{100}$ NH_3. 2,8 - $^1/_{100}$ Na OH.
Carminsäure	1:100 Wasser	0,5 -	Verbraucht 0,7 ccm $^1/_{100}$ H Cl. 0,8 - $^1/_{100}$ NH_3. 1,2 - $^1/_{100}$ Na OH.
Cochenilletinctur	1:80	0,5 -	Verbraucht 3,0 ccm $^1/_{100}$ H Cl. 2,8 - $^1/_{100}$ Na OH.

Empfindlichkeitsgrenze von Reagenspapieren.

Reagenspapier aus	x fache Verdünnungen			
	SO_3	HCl	KHO	NH_3
Lackmus (blau) . . .	40000	50000	—	—
Lackmus (roth) . . .	—	—	20000	60000
Curcuma	—	—	18000	35000
Alkanna (roth) . . .	—	—	25000	80000
Alkanna (blau) . . .	60000	80000	—	—
Blauholz	—	—	35000	90000
Fernambuk	—	—	30000	80000
Georginen	8000	10000	8000	20000
Heidelbeeren	—	—	6000	15000
Hollunderbeeren . . .	—	—	5000	10000
Kreuzbeeren	—	—	15000	35000
Cochenille	8000	10000	—	—
Rhabarber	—	—	8000	20000
Zwiebelschalen . . .	—	—	8000	20000
Phenolphtaleïn . . .	—	—	20000	—
Tropäolin	10000	15000	—	—
Rosolsäure	—	—	20000	90000
Congoroth	2500	3000	—	—

Wir wenden uns nun zur Besprechung der verschiedenen Indicatoren, wobei wir Indicatorenlösungen und Indicatorenpapiere von einander trennen und beide wieder ihrerseits eintheilen in technisch-wichtige und technisch-weniger wichtige.

A. Technisch-wichtige Indicatoren.

1. Lackmus.

Lackmus in der Form von Lackmustinctur und Lackmuspapier ist nach wie vor der wichtigste unter den in Fabriklaboratorien gebräuchlichen Indicatoren geblieben. In der That lässt dieser Farbstoff bei richtiger Bereitung der Tinctur und des Papieres an Empfindlichkeit und allgemeiner Anwendbarkeit wenig zu wünschen übrig. Man kann ihn (zum Unterschiede von Methylorange) in heisser Flüssigkeit ebensogut anwenden als in kalter; trübe Flüssigkeiten lassen sich mit ihm in der Regel ebensogut titriren, wie helle, wenn man den Farbstoff in der Form des Lackmuspapieres anwendet; auch bei kohlensäureentbindender Flüssigkeit ist Lackmuspapier vollkommen zu gebrauchen, da die das Papier momentan

weinroth färbende Kohlensäure sich gleich wieder verflüchtigt und auf diese Weise die Endreaction (das Eintreten der schwach zwiebelrothen Färbung) scharf erkennen lässt. Ganz allgemein wird desshalb Lackmuspapier angewendet, um z. B. Soda bei gleichzeitigem Zusatz von Methylorange zur Flüssigkeit in kalter Lösung auf's schärfste zu titriren (siehe Analyse der Soda).

Dagegen giebt es natürlicherweise Ausnahmefälle, in welchen die Anwendung der bekannteren übrigen Indicatoren (wie Methylorange und Phenolphtaleïn) entschieden vorzuziehen ist. In den folgenden Abschnitten werden derartige Fälle öfters verzeichnet sein.

Der gewisse Misscredit, in welchem Lackmus, namentlich bei der Einführung anderer werthvoller Indicatoren, eine Zeit lang stand, ist lediglich auf Kosten einer fehlerhaften Bereitung seiner Tinctur zu setzen. Heutzutage wird kein Chemiker mehr Lackmustinctur anwenden, welche nicht durch vorherige Neutralisation des Alkalis oder durch vorherige mehr oder weniger vollständige Entfernung der die Schärfe der Endreaction beeinträchtigenden Farbstoffe empfindlich gemacht wurde. Es existiren in dieser Richtung zahlreiche gute Vorschriften, von welchen die Technik, da eine einzige Fabrik jährlich oft 100—150 kg Lackmus als Tinctur verbraucht, natürlich nur solche berücksichtigen kann, bei denen die die Empfindlichkeit hervorrufenden Operationen mit keinem nennenswerthen Farbstoffverlust verbunden sind.

Die allereinfachste und beste Vorschrift zur Herstellung einer empfindlichen Lackmustinctur für den täglichen technischen Massenverbrauch ist die folgende: Der Farbstoff wird mit kaltem (oder auch lauem) Wasser ausgezogen und der erhaltene tiefblaue Auszug so lange mit der zum Titriren verwendeten Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit dunkelrothviolett geworden ist. Das richtige Treffen dieses Punktes ist Sache der Uebung, welche aber von den mit der Bereitung der Tinctur betrauten Titrirjungen rasch erlangt ist. Am sichersten überzeugt man sich von der richtigen Färbung, wenn man etwas Tinctur im Reagensglase mit Wasser stark verdünnt. Die Flüssigkeit muss hierbei eine schon mehr rothe, als rothviolette, etwa an Kirschensaft erinnernde Färbung zeigen.

Die weiteren hier folgenden Vorschriften beziehen sich auf die Herstellung einer äusserst empfindlichen Lackmustinctur für den hinsichtlich der consumirten Quantität mehr beschränkten Gebrauch im Laboratorium des Chemikers. Für die tägliche Betriebscontrole käme derartig hergestellte Tinctur viel zu theuer.

Nach Classen u. A.[1]) wird die Lackmuslösung weit empfindlicher und sicherer, wenn man die Kuchen zuerst mit Weingeist von 85 Proc. drei-

[1]) Mohr-Classen, Titrirmethoden, 6. Aufl. Braunschweig 1886. S. 77.

bis viermal auskocht und diese Flüssigkeit filtrirt. Es löst sich ein eigenthümlicher Farbstoff von schmutzigem Ansehen und trübvioletter Nüance, der durch Säuren etwas röther, durch Alkalien aber nicht blau wird, sondern violett bleibt. Wenn dieser Stoff entfernt ist, so geben die Lackmuskuchen an destillirtes Wasser eine rein blaue Lösung, deren Farbenwechsel durch Säuren und Alkalien viel bestimmter ist, weil der unveränderliche violette Farbstoff fehlt. Das freie kohlensaure Alkali wird durch den Weingeist nicht ausgezogen und muss desshalb nachher in der klaren blauen Lösung durch verdünnte Säure weggenommen werden.

An demselben Orte empfiehlt Classen zur Herstellung einer äusserst empfindlichen Lackmustinctur wie folgt zu verfahren. Der nach eben geschildertem Verfahren erhaltene wässerige Auszug des durch Alkohol-Extraction zuvor gereinigten Farbstoffes wird mit verdünnter reiner Schwefelsäure übersättigt, die Kohlensäure durch längeres Kochen vertrieben und alsdann tropfenweise reines Barytwasser zugefügt, bis die Flüssigkeit eben wieder in's Violette spielt. Sie hat nun den höchsten Grad der Empfindlichkeit. Einen Theil dieser Flüssigkeit färbt man mit wenigen Tropfen Salzsäure zwiebelroth und einen andern mit Barytwasser deutlich blau, und es bleibt dann die allgemeine Regel, dass man bei Arbeiten, die mit Röthung endigen, auch die geröthete Lösung anwendet, und bei solchen, die mit Bläuung endigen, blaue Lösung. Es ist dadurch der unvermeidliche kleine Ueberschuss der Titrirflüssigkeit corrigirt. Mit Salzsäure geröthete Lackmustinctur schimmelt nicht.

Das Laboratorium der Wiener Versuchsstation wendet folgende (im Repert. d. Chem. Z. mitgetheilte) Methode zur Herstellung von Lackmuslösung an. Feinster holländischer Lackmus wird zerkleinert und mit Wasser ausgekocht. Nach einigen Tagen wird die Flüssigkeit vorsichtig vom Bodensatz abgehebert. Man filtrirt vom noch schwebenden Schlamme und lässt neuerdings etwa 14 Tage absetzen, hebert dann vorsichtig vom abermals entstandenen Bodensatze ab, dampft etwas über dem Wasserbade ein, säuert den viel Kaliumcarbonat enthaltenden Auszug mit Salzsäure entschieden an, verjagt alle Kohlensäure auf dem Wasserbade und neutralisirt mit möglichst kohlensäurefreier Kalilauge so gut dies ohne weiteres gelingt. Nun dampft man so stark ein, bis eingetauchtes Filtrirpapier auch nach dem Trocknen schwarz erscheint. Die absolute Neutralität ist schliesslich mit Salzsäure oder Lauge so vollständig herzustellen, dass 1 Tropfen dieser Lösung eben so viel von titrirter Schwefelsäure und titrirter Barytlösung benöthigen wie 10 ccm dieser Lösung. Für weinsauren Kalk nimmt man 1 bis 2 ccm, für Weinstein 2 bis 3 ccm, für Weinhefe 3 bis 5 ccm dieser Lackmuslösung. 1 Tropfen derselben färbt ungekochtes destillirtes Wasser roth, ausgekochtes jedoch violett. Seine Darstellung widerspricht der häufig geäusserten Ansicht, dass ein erster kalter, wässe-

riger Auszug der Lackmuswürfel wegzugiessen sei; gerade er enthält den prächtigst blauen Farbstoff und der schliessliche Gehalt an Chlorkalium beeinträchtigt seine Empfindlichkeit durchaus nicht.

Nach Wartha[1]), welcher auch auf einen häufigen Gehalt des Lackmus an Indigo aufmerksam macht, schüttelt man zur Darstellung des reinen Lackmusfarbstoffes den käuflichen Lackmus mit gewöhnlichem Weingeist und entfernt die trübe, blauviolette Flüssigkeit. Die so vorgereinigten Lackmuswürfel übergiesst man mit destillirtem Wasser, lässt 24—48 Stunden stehen, giesst die tief gefärbte Flüssigkeit ab, dampft sie auf dem Wasserbade ein, übergiesst den Rückstand wiederholt mit absolutem, etwas Essigsäure enthaltendem Alkohol und verdampft diesen wieder. Durch diese Behandlung wird der Rückstand entwässert und spröde. Man zerreibt ihn, extrahirt das braune Pulver mit essigsäurehaltigem, absolutem Alkohol, und entfernt hierdurch eine grosse Menge eines scharlachrothen, durch Alkalien nicht blau, sondern purpurroth werdenden Farbstoffes. Der in absolutem Alkohol unlösliche braunrothe Farbstoff wird in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, im Wasserbade zur Trockne verdampft und schliesslich durch wiederholtes Befeuchten mit absolutem Alkohol und Verdampfen desselben alle Essigsäure entfernt. Der Rückstand in Wasser gelöst giebt die sehr empfindliche Lackmustinctur.

Nach dem Reinigungsverfahren von Fr. Mohr[2]) erschöpft man den Lackmus mit heissem, destillirtem Wasser, verdampft die filtrirte Lösung, übersättigt sie mit Essigsäure (wobei sich Kohlensäure entwickelt), verdampft weiter bis zur Consistenz eines dicken Extractes, bringt die Masse in eine Flasche und übergiesst sie mit einer grösseren Menge 90proc. Weingeistes. Der blaue Farbstoff wird gefällt, ein rother und essigsaures Kali lösen sich. Man filtrirt, wäscht mit Weingeist aus, löst den zurückbleibenden Farbstoff in warmem Wasser und filtrirt.

O. Förster[3]) erhält durch Vereinigung dieser beiden Verfahren von Wartha und Mohr einen sehr reinen Farbstoff. Zunächst wird Lackmus kalt mit gewöhnlichem Weingeist, dann mit Wasser ausgezogen, das Filtrat des wässerigen Auszuges eingedampft, wieder in Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit absolutem Alkohol gefällt, dem etwas Eisessig zugesetzt wurde. Aus dem Niederschlage wäscht man auf einem Filter mit Alkohol einen violetten, fluorescirenden Farbstoff aus, löst dann den Rückstand in Wasser und wiederholt wie oben Fällung, Filtration und Auswaschen noch zweimal. Hierauf trocknet man den Farbstoff auf dem Filter, durchfeuchtet zur Verjagung der Essigsäure wiederholt mit Alkohol,

[1]) Ber. **9,** 217; Z. anal. Chem. **1876,** 322.
[2]) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 5. Aufl. S. 724.
[3]) Z. anal. Chem. **1889,** 428.

löst in Wasser und fällt aus dem Filtrate den Farbstoff mit schwach ammoniakalischem Alkohol, wäscht mit reinem Alkohol aus und trocknet.

Kretzschmar[1]) theilt eine Vorschrift zur Herstellung einer reinen Lackmustinctur mit, welche darauf beruht, dass salzsaures, resp. schwefelsaures Azolithmin (mit letzterem Namen bezeichnet man bekanntlich den eigentlichen wirksamen, dunkelbraun gefärbten Bestandtheil des Lackmus, welcher mit Alkalien leicht lösliche blaue Salze bildet) in Wasser und Alkohol unlöslich ist und desshalb durch Auswaschen mit diesen Flüssigkeiten von den unreinen, die Empfindlichkeit beeinträchtigenden violetten Farbstoffen befreit werden kann. Man erhält so „einen Indicator, der selbst den weitgehendsten Ansprüchen an Schärfe und Schnelligkeit des Ueberganges genügt".

Auf diesem Verfahren fussend, empfiehlt Stutzer[2]) zur Herstellung einer ganz besonders empfindlichen Lackmustinctur wie folgt zu verfahren. Käufliches Lackmus wird getrocknet, fein gemahlen und der Farbstoff mit kaltem Wasser ausgezogen.

Die vereinigten Auszüge werden filtrirt, auf dem Wasserbade auf ungefähr $^1/_4$ des ursprünglichen Volumens eingedampft, mit etwas reinem gesiebten Sand versetzt, soviel Salzsäure zugegossen, dass die Flüssigkeit schwach sauer ist und dann das Ganze zur Trockne verdampft. Den trockenen Rückstand digerirt man wiederholt mit 80—85 proc. Alkohol, bis nichts Wesentliches mehr von dem Farbstoffe gelöst wird, entfernt die alkoholischen Filtrate und trocknet den aus Lackmus und Sand bestehenden Rückstand auf dem Wasserbade ein. Zum Gebrauch werden kleinere Portionen desselben mit wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak heiss extrahirt. Man giesst vom Sand ab und bringt die Flüssigkeit in hohe cylinderförmige Gläser, in welchen sich binnen 24 Stunden die in der Flüssigkeit suspendirten festen Theilchen vollständig absetzen, und kann hierdurch das äusserst schwierig ausführbare Filtriren einer concentrirten trüben Lackmuslösung vollständig umgangen werden. Nach Bedarf füllt man einen Theil der geklärten Lösung in ein kleines cylinderförmiges Glas, neutralisirt durch Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure resp. Ammoniak möglichst genau, so dass die Flüssigkeit noch deutlich blau ist, jedoch 3—4 Tropfen mit 25 ccm destillirtem Wasser vermischt dieses in kurzer Zeit (in Folge des Kohlensäuregehaltes des Wassers) zwiebelroth färben. Man entnimmt die Lackmuslösung beim Titriren von Flüssigkeiten aus dem kleinen Cylinder am besten mit einem Glasröhrchen, welches man in die Flüssigkeit eintaucht und dessen obere Oeffnung man beim Herausnehmen mit dem Finger schliesst.

---

[1]) Z. anal. Chem. **1880**, 341.

[2]) Gef. Privatmittheilung.

Titrirt man unter Anwendung der auf diese Weise bereiteten Lackmustinctur, so tritt die zwiebelrothe Färbung plötzlich und scharf ohne vorausgehende Zwischentöne ein. Es ist desshalb der Gebrauch dieser reinen Lackmustinctur sehr zu empfehlen. Da ihre Darstellung immerhin eine etwas umständliche ist, so nimmt man möglichst grosse Mengen auf einmal in Angriff. Aus dem schliesslich erhaltenen lackmushaltigen Sande kann man jederzeit den reinen Farbstoff durch Zusatz ammoniakhaltigen Wassers in Lösung bringen.

Stolba[1]) tränkt reine Leinewand mit wässeriger Lackmuslösung und taucht die Leinewand alsdann in 5—10 proc. Schwefelsäure, wodurch der blaue Farbstoff auf die Leinenfaser fixirt wird. Wäscht man nun die Leinewand zuerst mit Regenwasser, alsdann mit destillirtem Wasser so lange aus, bis keine gefärbte Flüssigkeit mehr entsteht, und taucht dieselbe hierauf in Wasser, welches man mit einigen Tropfen Natronlauge alkalisch machte, so löst sich der blaue Farbstoff (Azolithmin-Verbindung) sofort auf und erzeugt eine schön dunkelblau gefärbte Flüssigkeit. Letztere wird mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf den höchsten Grad der Empfindlichkeit gebracht.

Die Lackmustinctur muss in offenen, mehr breiten als hohen, nur zum Theil gefüllten (und zweckmässig durch einen Baumwollenpausch vor Staub geschützten) Flaschen aufbewahrt werden. In verschlossenen Flaschen ist sie nicht haltbar und entfärbt sich, was nach Dubois[1]) auf die reducirende Einwirkung eines Mikroorganismus zurückzuführen ist. Die entstehende, leicht oxydirbare Leukoverbindung wird bei Zutritt der Luft wieder blau. In sterilisirten Gefässen hält sich die Lackmustinctur auch bei Luftabschluss unverändert.

Eine haltbare Lackmustinctur erhält man nach der Pharmac. Centralh. (N. F. **3**, 171), wenn man die wässerige, empfindlich gemachte Lösung bei ungefähr 90° im Wasserbade zur Trockene verdampft und den Rückstand in wenig Glycerin löst.

Balli[2]) empfiehlt als Conservirungsmittel für Lackmustinctur Zusatz von etwas Phenol (bis zum vorwaltenden Geruch). Man kann alsdann die Tinctur in verschlossenen Stöpfselflaschen Jahre lang unverändert aufbewahren. Salicylsäure und deren Salze eignen sich zum Conserviren der Lackmustinctur nicht und verändern auch die Farbe derselben in roth, so dass man eine erneute Neutralisation vornehmen muss.

In den technischen Laboratorien mit Massenverbrauch an Lackmustinctur hält man sich mehr oder weniger grosse, bis 100 Liter fassende Reservoire mit mit Lackmustinctur genügend stark gefärbtem, genau neu-

---

[1]) Bull. soc. chim. **49**, 963.

[2]) Chem. Z. Rep. **1891**, 68.

tralisirtem Brunnenwasser für die einzelnen gewöhnlichen Titrationen des Betriebes vorräthig.

Es ist nach Utescher[1]) unstatthaft, Phosphorsäure zum Neutralisiren der wässerigen Lackmus-Auszüge zu verwenden, weil hierdurch in gewissen Fällen zweifachsaure, Lackmuspapier röthende Phosphate entstehen.

Lackmustinctur und Lackmuspapier sind ungeeignet zur Titration der Alkalisulfite, da man hierbei nur etwa 17 Proc. des vorhandenen Gesammt-Alkalis findet.

Man kann Lackmustinctur zur Titration von Alkalisilicaten und Schwefelalkalien anwenden, nur muss man den in letzterem Falle sich entwickelnden Schwefelwasserstoff periodisch durch Kochen austreiben.

Zur Titration borsaurer Salze der Alkalien und des Magnesiums ist Lackmustinctur nicht verwendbar. Hier ist Methylorange der geeignete Indicator.

Bei der Titration alkalischer Thonerdelösungen (von thonerdehaltiger kaustischer Soda- und von Natriumaluminatlösung) mit Lackmus (oder besser Phenolphtaleïn) wird nur das freie und an Thonerde gebundene Alkali gemessen, während mit Methylorange und Lackmoid auch fast alle Thonerde mitgemessen wird.

Zur vorhergehenden Neutralisation saurer Milch behufs Fettbestimmung und zur Bestimmung der Acidität im Urin ist aus den unter „Allgemeines“ S. 108 genannten Gründen Lackmus der einzig brauchbare Indicator.

Anilin, Toluidin und Chinolin sind gegen Lackmus (und Phenolphtaleïn) neutral (gegen Methylorange alkalisch und in ihren Salzen neutral[2])). Ebenso sind die schwachen Opiumbasen: Narcotin, Papaverin und Narceïn (zum Unterschiede von den anderen Alkaloiden) ohne Einfluss auf Lackmus[3]) und kann man in ihren Salzen mit Lackmus (und mit Phenolphtaleïn) die gebundene Säure ebenso leicht und ebenso scharf bestimmen, als ob keine Alkaloide anwesend wären.

In den Lösungen von Alkaloidsalzen (mit Ausnahme von Narcotin, Papaverin und Narceïn), die überdies freie Säure enthalten, kann man letztere mit Lackmus, die Gesammt-Säure mit Phenolphtaleïn (und hieraus durch Differenz die gebundene Säure) ermitteln.

Die Sulfate und Chloride der schweren Metalle reagiren gegen Lackmus meist sauer (gegen Lackmoid aber neutral), so dass von beiden Indicatoren nur letzterer zur Bestimmung der freien Säure genannter Metallsalze geeignet ist.

---

[1]) Apotheker-Zeitung **1889,** 279; Z. anal. Chem. **1889,** 697.

[2]) Lunge (Dingl. **251,** 40).

[3]) Plugge (Arch. Pharm. **1887,** 45 u. 49).

Marsh[1]) machte darauf aufmerksam, dass die Anhydride der Säuren und auch die ganz wasserfreien concentrirten Säuren Lackmus nicht roth färben. Diese Reaction tritt immer nur bei Gegenwart von etwas Wasser ein. In Fällen scheinbarer Ausnahme, wie z. B. bei der Röthung des Lackmuspapieres durch concentrirte Salpetersäure, wird erst Wasser gebildet, indem die Salpetersäure auf das Papier nitrirend wirkt. In gleicher Weise erklärt es der Verfasser auch, dass zwar concentrirte Schwefelsäure allein Lackmuspapier nicht röthet, dass dasselbe aber von einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure roth gefärbt wird.

Lackmuspapier siehe im späteren Abschnitte über „Reagenspapiere".

2. Azolithmin.

Die Bemühungen, den Lackmusfarbstoff zur höchsten Empfindlichkeit zu bringen, haben schliesslich zur Herstellung des reinen Azolithmins, welches nach Kane der eigentlich wirksame Bestandtheil des Lackmus ist, geführt. Das Azolithmin. puriss. des Handels ist ein dunkelbraunes, amorphes Pulver, wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Mit den Alkalien bildet es leicht lösliche blaue Salze (blaue Farbe des Lackmus). Seine Lösung in schwach sodahaltigem destillirten Wasser (etwa 1 Azolithmin auf 100 Wasser, von dieser Lösung ca. 10 Tropfen auf 100 ccm zu titrirender Flüssigkeit zugesetzt) wird ganz vorsichtig mit Oxalsäure auf den empfindlichen Farbenton gebracht. Die Uebergangsfarbe ist bei Azolithmin schärfer als bei Lackmoid. Während sie bei letzterem kirschroth, ist sie bei Azolithmin ein lichtzwiebelfarbenes Roth.

Ein grosser Nachtheil des Indicators, der seiner weiteren Verbreitung im Wege steht, ist sein, namentlich im Vergleich zu Lackmus, sehr hoher Preis (10 g M. 3,40). Unter Berücksichtigung dieses für technische Laboratorien mit Massenverbrauch schwer wiegenden Umstandes und der weiteren Thatsache, dass die Beobachtungen über die Empfindlichkeit dieses Indicators keineswegs zu sehr vorzüglichen Resultaten allseitig geführt haben (vgl. die Trommsdorff'sche Tabelle auf S. 111), muss Azolithmin einstweilen noch in der Technik mehr oder weniger als Luxus-Indicator betrachtet werden, welcher durch Bereitung empfindlicher Lackmus- (Azolithmin-)Tinctur nach einem der oben genannten Verfahren entbehrlich wird. Jedenfalls giebt man sich einer Täuschung hin, wenn man von Azolithmin-Lösung wesentlich grössere Empfindlichkeit erwartet, als von derartiger äusserst empfindlicher Lackmus- (Azolithmin-)Tinctur.

Trommsdorff, welcher die Güte hatte, uns seine Erfahrungen mit

[1]) Chem. News **61**, 2.

Azolithmin mitzutheilen, urtheilt in gleicher Weise und lassen wir seine hierauf bezüglichen Bemerkungen hier folgen. „Der unter dem Namen Azolithmin im Handel theils in Lamellen, theils als Pulver vorkommende gereinigte Lackmusfarbstoff wird wahrscheinlich sowohl nach der Vorschrift von Kane, als der von Wartha hergestellt. Letzterer empfiehlt denselben als äusserst empfindlich (Ber. 9, 217); verschiedene Handelspräparate aber, welche ich daraufhin untersuchen liess, zeigten eine derartige Empfindlichkeit nicht. 0,5 g Farblösung 1 : 100 zu 100 ccm Wasser zugesetzt, brauchten 1,2 ccm $^1/_{100}$ N.-Salzsäure zur Rothfärbung und 5,0 ccm $^1/_{100}$ KOH zur deutlichen Blaufärbung, während 0,2 g einer gewöhnlichen Lackmuslösung 1 : 10 viel schärfer reagirten.

Ein nach Wartha hierselbst hergestelltes Präparat zeigte auch keine grössere Empfindlichkeit, so dass der Vorzug des Präparates vor einer neutralen Lackmuslösung wohl nur in der Haltbarkeit zu suchen sein dürfte."

3. Methylorange.

Dieser von Lunge[1]) empfohlene, ausgezeichnete und desshalb in der Technik nächst Lackmus jedenfalls verbreitetste Indicator (früher als Poirrier's Orange III bekannt), welcher das Natrium- oder Ammoniumsalz der Dimethylanilinazobenzolsulfosäure ist, hat den grossen Vorzug, gegen Kohlensäure auch in der Kälte völlig unempfindlich zu sein.

Er ist ein orangegelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Man benutzt zu der Titration eine Lösung von 1 g Methylorange in 1 Liter Wasser und setzt von dieser 0,1 proc. Lösung vier, mittelst eines mässig dicken Glasstabes entnommene Tropfen je 100 ccm zu titrirender Flüssigkeit hinzu. Seine wässerige Lösung wird durch Alkalien gelb gefärbt, eine Spur freier Säure verwandelt diese gelbe Färbung in ein hübsches Nelkenroth. Doch tritt der Uebergang nicht vollkommen scharf ein, sondern geht zuerst durch ein schwaches Zwiebelroth und dann erst in deutliches Nelkenroth über. Die Ursache hierfür liegt in der Thatsache, dass die beim Titriren gebildeten schwefelsauren Salze, resp. Chlormetalle der Alkalien den scharfen Uebergang beeinträchtigen. Auch ist die schliesslich entstehende nelkenrothe Färbung der Flüssigkeit durchaus nicht so intensiv, wie beispielsweise die rothe Färbung des Phenolphtaleïns. Wollte man aber pro 100 ccm mehr als etwa vier Tropfen der Lösung des Indicators (1 : 1000) zusetzen, um eine deutlichere Entfärbung zu erhalten, so würde man des Indicators beeinträchtigen, da er im Gegensatze zu Lackmus und vielen anderen Indicatoren durchaus nicht im Ueberschuss angewendet werden darf.

---

[1]) Chem. Ind. **1881**, 348.

Man kann übrigens, auch wenn man für den Farbenübergang des Methylorange in schwach Nelkenroth kein besonders empfindliches Auge hat, denselben doch sehr bequem wahrnehmen, wenn man die Titration in einem Becherglase vornimmt, das auf einer weissen Unterlage steht. In Fabriklaboratorien (siehe beispielsweise im Abschnitte „Analyse der Handelssoda") nimmt man allerdings die Titrationen mit Methylorange häufig in irdenen Schüsseln vor und kann dann eben genannten kleinen Kunstgriff zur Verschärfung der Beobachtung der Endreaction nicht anwenden.

Man kann aber auch hier äusserst scharfe Resultate bei bequemster Arbeit erzielen, wenn man nach meinem Vorschlage mit dem Indicator Methylorange zugleich empfindliches, neutrales Lackmuspapier für Feststellung der erreichten Neutralität anwendet. Man lässt die Säure zu der in Wasser suspendirten und in einer Porzellanschale oder Porzellantasse befindlichen Substanz, deren Lösung man absichtlich zur bequemeren Erkennung der nahenden Endreaction nicht abwartet, rasch so lange hinzufliessen, bis die Flüssigkeit durch das vorhandene Methylorange sich vorübergehend roth färbt; alsdann setzt man langsamer die Säure hinzu und schliesslich, wenn man sich der Endreaction bis auf wenige Tropfen genähert hat — worüber bei der hier geschilderten Art zu operiren niemals der geringste Zweifel herrscht — probirt man (zwei oder drei Mal) mit Hülfe von empfindlichem Lackmuspapier aus. Die erste deutliche, aber an der Luft sehr bald wieder verschwindende schwache Röthung des Papieres gilt als Endreaction. Man wird sich überzeugen, dass nur zu leicht dieser Punkt — namentlich bei der täglichen von jungen Arbeitern ausgeführten Betriebscontrole — bei Anwendung von Methylorange allein um einen oder zwei Tropfen überschritten wird, d. h. dass empfindliches Lackmuspapier bereits deutlich saure Reaction zeigt. Dieses gewisse Gefühl der Unsicherheit verleitet dann die Arbeiter regelmässig — entgegen allen Instructionen — mehr als die statthafte Menge Methylorange zuzusetzen und hierdurch richtige Resultate unmöglich zu machen. Dagegen bequemen sie sich leicht und gerne zu dieser gleichzeitigen Anwendung von Methylorange (in richtiger Menge) und Lackmuspapier und Jeder, der diese Methode einmal geübt hat, wird sie bequem, rasch ausführbar und genau finden. (Näheres siehe bei Titriren der Soda.)

Nach Lunge[1]) verkaufen die Chemikalienhandlungen nicht selten statt Methylorange Tropäolin 00 oder 000, welche ersteres nicht ersetzen.

Freie Borsäure ist ohne Reaction auf Methylorange (und Lackmoid). Methylorange ist desshalb auch der geeignetste Indicator zur Bestimmung der Basen in den Boraten der Alkalien und alkalischen Erden.

Gegen zweifachsaure Phosphate und Arseniate verhält sich Methylorange

[1]) Dammer's „Lexikon der Verfälschungen" **1887,** 821.

(und Lackmoid) neutral, mit den einfachsauren Phosphaten und Arseniaten geben beide Indicatoren alkalische Reaction, wie schon S. 108 erwähnt wurde.

Eine mit Methylorange versetzte Lösung von Alkalisulfat röthet sich beim Titriren mit Säure, sowie alles Alkali in saures Sulfit verwandelt ist. Methylorange ist nach Lunge[1]) zur Titration der Sulfite der geeignetste Indicator.

Methylorange (und Cochenilletinctur) ist ungeeignet zur Bestimmung von Alkali in Gegenwart von Thonerde (siehe S. 118 und im späteren Abschnitte „kaustische Soda"), da das sich bildende Aluminiumsulfat neutral gegen beide Indicatoren reagirt (zum Unterschiede von Lackmus und dem hier zur Bestimmung des Alkalis in erster Linie geeigneten Phenolphaleïn). Man kann also mit Methylorange in diesem Falle nur Alkali + Thonerde (ausgedrückt in Procenten Alkali) ermitteln und die Thonerde erst durch die Differenz mit der Titration unter Anwendung von Phenolphtaleïn finden. Hierbei ist aber nach Lunge[2]) wohl zu beachten, dass die Umsetzung der $^1/_{10}$ Normalsäure mit dem in der Flüssigkeit schwebenden oder colloidal gelösten Thonerdehydrat in der Kälte höchst langsam und nur in grösserer Wärme (Blutwärme ist genügend) rasch erfolgt.

Zur Bestimmung von kieselsauren Alkalien und von Schwefelalkalien in der Kälte kann man Methylorange benutzen; der in letzterem Falle frei werdende Schwefelwasserstoff beeinträchtigt den Farbenübergang in Nelkenroth nicht.

Durch die Gegenwart von salpetrigsauren Salzen der Alkalien — welche sich gegen Lackmus, Rosolsäure (Corallin), Phenolphtaleïn und Phenacetolin ganz neutral verhalten — wird die Rothfärbung des Methylorange durch freie Säure verhindert oder doch zum baldigen Verschwinden gebracht, indem eben der Indicator zersetzt wird.

Unterschwefligsaure Salze sind ohne Einwirkung. Concentrirte alkoholische Lösungen lassen sich mit Methylorange nicht titriren.

Freie Fettsäure alterirt die gelbe Färbung des Indicators nicht (Nachweis von Mineralsäure neben freier Fettsäure in Fetten).

Organische Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure können mit Methylorange (oder Lackmoid) nicht neutralisirt werden, hier ist Phenolphtaleïn der geeignetste Indicator. Man kann nach dem eben Gesagten also nicht Alkalien oder Kalkwasser u. dgl. mit Oxalsäure unter Anwendung von Methylorange titriren.

Lunge[3]) hat gezeigt, dass Anilin, Toluidin und Chinolin, welche sich gegen Lackmus und Phenolphtaleïn neutral verhalten, gegen Methylorange alkalisch und in ihren Salzen neutral reagiren, wie schon S. 118 erwähnt wurde.

---

[1]) Dingl. **250,** 530.
[2]) Z. angew. Chem. **1890,** 299.
[3]) Dingl. **251,** 40.

Methylorange bietet den Vorzug, dass es bequem nach einer vorherigen Titration mit einem anderen Indicator angewendet werden kann, um in dieser selben Flüssigkeit nach nunmehr erfolgendem Zusatze von etwas Methylorange einen zweiten Bestandtheil zu bestimmen. Oder man kann auch umgekehrt in manchen Fällen zuerst mit Methylorange den einen, dann mit einem anderen Indicator einen zweiten Bestandtheil derselben Flüssigkeit titrimetrisch (und für technische Zwecke vollkommen genau) ermitteln. Hierfür nur einige Beispiele: Filsinger sowie Elsner bestimmen den Salz- und Sodagehalt von Seifen in einer und derselben Lösung, indem sie letzteren zuerst mit Methylorange und titrirter Schwefelsäure, dann ersteren nach Zusatz von einer ziemlichen Menge chromsauren Kalis zur nunmehr neutralisirten Flüssigkeit mit Silberlösung ermitteln. A. Sonnenschein[1]) bestimmt in einem Natriumcarbonat enthaltenden Natriumacetat zuerst den Gehalt an kohlensaurem Natron unter Anwendung von Phenacetolin und ermittelt nach Verschwinden der rothen Färbung und nach nunmehr erfolgtem Zusatz von Methylorange das essigsaure Natron. Lunge[2]) versetzt die heisse Lösung von Thonerde-Natron, resp. von thonerdehaltiger kaustischer Soda mit Phenolphtaleïn und findet durch Zusatz von titrirter Schwefelsäure bis zum Verschwinden der rothen Färbung den Gehalt an Natron, alsdann setzt er einen Tropfen Methylorange hinzu und titrirt die blutwarme Flüssigkeit mit Säure zu Ende.

An Stelle des Methylorange hatten B. Fischer und O. Philipp[3]) die freie Base, das Dimethylamidoazobenzol empfohlen, da letzteres statt des Farbenüberganges von Orange in Nelkenroth den leichter zu beobachtenden Uebergang von Citronengelb in Nelkenroth zeige und da jeder sich diesen Farbstoff leicht herstellen könne, wofür sie eine Vorschrift geben. Lunge[4]) und Thomson[5]) weisen aber nach, dass Methylorange bei gleicher Concentration fast die gleichen Farbennüancen giebt wie seine freie Base, dass dagegen letztere weniger empfindlich ist.

4. Phenolphtaleïn.

Ein von Luck[6]) empfohlener, für viele Fälle ausserordentlich gut geeigneter Indicator, welcher nach Lackmus und Methylorange entschieden am meisten gebraucht wird. Reines Phenolphtaleïn ($C_{20}H_{14}O_4$) ist ein gelblich-weisses oder fast weisses krystallinisches Pulver, bei 150°

[1]) Chem. Z. **1887,** 591.
[2]) Z. angew. Chem. **1890,** 300.
[3]) Arch. Pharm. **23,** 434.
[4]) Ber. **18,** 3290.
[5]) J. Soc. Chem. Ind. **6,** 175.
[6]) Z. anal. Ch. **16,** 322.

schmelzend, wenig in Wasser, leicht mit blass gelblicher Farbe in Weingeist löslich. Man achte auf möglichste Reinheit des Präparates, da hiervon die Vorzüglichkeit seiner Wirkung als Indicator abhängt[1]). In früheren Jahren enthielt das Phenolphtaleïn des Handels öfters harzige Nebenproducte, welche nach Zusatz von Säuren zu der Lösung nicht wie Phenolphtaleïn selbst farblos wurden. Das Auftreten der rothen Farbe bei acidimetrischen Bestimmungen mittelst solchen Phenolphtaleïns war kein scharfes, sondern durchlief oft eine ganze Stufenleiter, so dass man zweifelhaft blieb, ob man das erste Auftreten der Färbung oder die gesättigte Färbung als Endpunkt nehmen sollte. Insbesondere bei künstlicher Beleuchtung und bei gelb gefärbten Flüssigkeiten (verseifte Oele, Butter etc.) war man unsicher darin[2]). Obwohl gegenwärtig das Phenolphtaleïn zumeist in sehr befriedigender Reinheit im Handel sich findet, wird man nach dem Gesagten gut thun, sich von seiner Reinheit in geeigneter Weise (Prüfung des Schmelzpunktes, der Schärfe der eintretenden Färbung und Entfärbung u. s. w.) bei jedem neuen Bezuge zu vergewissern.

Bekanntlich wird dieser Indicator nach Baeyer dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen von 10 Th. Phenol, 5 Th. Phtalsäureanhydrid und 4 Th. conc. Schwefelsäure auf 115—120° C.

Man löst 1 Th. Phenolphtaleïn in 100 Th. Alkohol von 90—95 Vol.-Proc. und giebt von dieser Lösung etwa 2 Tropfen zu je 100 ccm zu titrirender Flüssigkeit. Man kann auch mehr vom Indicator (bis zu 10 Tropfen und darüber) hinzusetzen, da er nicht etwa wie Methylorange nur in genau bestimmten Verhältnissen angewendet werden darf, um exacte Resultate zu erhalten.

Eine mit Phenolphtaleïn versetzte Flüssigkeit wird durch die geringste Spur fixes Alkali in der grössten Verdünnung (Grenze der Empfindlichkeit nach Luck: 1 Th. Phenolphtaleïn in 100 000 Th. Wasser) deutlich roth gefärbt. Eine Spur freier Säure (auch Kohlensäure) bringt diese Färbung wieder zum Verschwinden.

Zur Titration von Ammoniak ist Phenolphtaleïn ganz ungeeignet, da die Ammoniaksalze (im Gegensatze zu den Salzen der fixen Alkalien) einen störenden Einfluss auf die Empfindlichkeit der Reaction ausüben[3]).

---

[1]) Trommsdorff (gef. Privatmittheilung) präcisirt die Prüfungsvorschriften auf Phenolphtaleïn: „Gelbes Pulver, welches beim Erhitzen auf Platinblech ohne Rückstand flüchtig sei. Es muss sich in 10 Th. Alkohol auflösen; die alkoholische Lösung 1 : 100 sei farblos."

[2]) Gef. Privatmittheilung von Fr. Lux, Ludwigshafen. Obige Uebelstände waren damals für Lux mit die Veranlassung, seinen nach Bildungs- und Anwendungsweise interessanten Indicator Flavescin (s. unter „technisch weniger wichtige Indicatoren") in Gebrauch zu nehmen.

[3]) Long (Chem. N. **51**, 160) hat für diese Unverwendbarkeit des Phenoldhtaleïns bei Gegenwart von Ammoniak bestimmte Gründe angegeben.

N. Draper und C. Draper[1]) machen darauf aufmerksam, dass nicht nur ammoniakalische, sondern auch durch Kali- oder Natronhydrat alkalische, durch Phenolphtaleïn roth gefärbte Flüssigkeiten durch einen Zusatz von Alkohol mehr oder weniger entfärbt werden, namentlich wenn sie nicht sehr concentrirt sind. Als Ursache dieser Erscheinung fanden die Verfasser, dass die Phenolphtaleïnammoniakverbindung nur in wasserhaltigem Zustande roth ist, und dass durch überschüssigen Alkohol das Hydrat- oder Krystallwasser ausgetrieben wird. Bei den fixen Alkalien liegt die Ursache darin, dass die Lösung Kohlensäure aus der Luft anzieht und sich in Alkohol unlösliche Bicarbonate bilden. Durch Erhitzen wird die Färbung wieder hergestellt. Ebenso tritt durch die Verdünnung mit Wasser bei den fixen Alkalien und beim Ammoniak die Rothfärbung wieder ein.

Gawalowski[2]) fand, dass Phenolphtaleïnlösung, selbst wenn absolut neutraler Alkohol verwendet wird, eine Spur Alkali absorbirt, bevor sie den höchsten Grad der Empfindlichkeit erreicht.

Das Phenolphtaleïn ist der beste Indicator zum Titriren der freien gelösten Basen der Alkalien und alkalischen Erden sowie zur Bestimmung von Aetzalkali neben kohlensaurem Alkali. Verdünnt man eine Alkali und Alkalicarbonat enthaltende Flüssigkeit im Becherglase oder im hohen Kelchglase stark mit Wasser (mit etwa $^1/_3$ Liter, so dass der Gehalt der Flüssigkeit an Gesammtalkali jedenfalls nicht höher als etwa 0,5 Proc. ist), fällt das Carbonat mit überschüssigem Chlorbarium und titrirt rasch (zur Vermeidung neuer Carbonatbildung) ohne Filtration mit Normalsäure unter beständigem, leichtem Umrühren bis zum Eintritt der Entfärbung, so findet man genau den Gehalt an Aetzalkali. Man kann hierbei nicht etwa nur Oxalsäure, sondern ebenso gut (und natürlich viel praktischer) Schwefelsäure oder Salzsäure zur Titration verwenden. In einer anderen gleichen Menge ebenso stark verdünnter Flüssigkeit ermittelt man nach Zusatz von Methylorange das Gesammtalkali. Diese ausserordentlich bequeme und zuverlässige, dabei sehr rasch ausführbare Methode macht die bekannte Chlorbariummethode mit Filtration, sowie die Anwendung von Poirrier's Blau, von (hierzu auch wenig geeignetem, weil nicht zuverlässigem) Phenacetolin und von dem Lux'schen Flavescin für den gleichen Zweck vollkommen überflüssig (vergl. auch „Analyse der kaustischen Soda“ in dem betr. Abschnitte dieses Bandes).

Bekanntlich kann man auch die Säure ohne Zusatz von Chlorbarium zu der in einem Becherglase befindlichen, mit Phenolphtaleïn versetzten

[1]) Chem. N. **55**, 133; Z. anal. Ch. **1888**, 54.

[2]) Z. anal. Ch. **1888**, 155.

Lösung hinzufliessen lassen, wobei sie das kaustische Alkali binden und das kohlensaure Salz in doppeltkohlensaures verwandeln wird:

$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl.$$

Nach Vollendung dieser Reaction tritt Entfärbung ein, da doppeltkohlensaures Salz auf Phenolphtaleïn nicht einwirkt[1]). Nun wird die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und nach und nach so lange titrirte Säure hinzugefügt, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Kochen farblos bleibt. Die jetzt gebrauchte Menge Säure mit 2 multiplicirt entspricht dem vorhandenen kohlensauren Natron.

Die Bestimmung von Natriumcarbonat neben Natriumbicarbonat mit Hülfe von Phenolphtaleïn erfolgt auf dieselbe Weise. Man titrirt zunächst bis zur Entfärbung, welche dann eintritt, wenn die Hälfte des vorhandenen Carbonates in Bicarbonat verwandelt ist. Alsdann titrirt man die zum Kochen erhitzte Flüssigkeit bis zur zweiten bleibenden Entfärbung. Die für die erste Entfärbung nöthigen Cubikcentimeter Säure mit 2 multiplicirt, geben den Gehalt an einfachkohlensaurem Salz, und die Anzahl dieser Cubikcentimeter, abgezogen von der ganzen Summe verbrauchter Cubikcentimeter, geben als Differenz die dem doppeltkohlensauren Salze entsprechenden Cubikcentimeter.

Eine mit Phenolphtaleïn versetzte Lösung von Natron wird durch schweflige Säure entfärbt, wenn die Verbindung Na_2SO_3 entstanden ist[2]).

Schwefelalkali lässt sich unter Anwendung von Phenolphtaleïn mit Säure titriren. Die rothe Färbung verschwindet hierbei genau, wenn die Hälfte des an Schwefel gebundenen Natriums sich in NaHS verwandelt hat.

$$Na_2S + H_2O = NaHS + NaHO.$$

Eine geröthete Phenolphtaleïnlösung wird durch eine Anzahl gegen Lackmus nur ganz schwach oder kaum merklich saurer Körper (Borsäure, arsenige Säure, doppelt-chromsaures Kali, ja selbst arabisches Gummi) entfärbt.

Gewisse organische Basen (Morphin, Cinchonin, Chinin, Chinidin, Brucin), ebenso Anilin, Chinolin, Paratoluidin röthen nach Léger[3]) Phenolphtaleïn nicht. Man kann letzteres daher zu titrimetrischen Bestimmungen dieser Basen benutzen, indem man ihre Salze in einigen Cubikcentimetern Alkohol löst, resp. suspendirt und alsdann mit Kalilauge bis zur Röthung titrirt.

Nach Plugge[4]) kann man mit Phenolphtaleïn überhaupt von allen

[1]) Warder, Am. Ch. J. **3**, No. 1.
[2]) Thomson, Chem. N. **47**, 136; Lunge, Dingl. **250**, 531.
[3]) J. Pharm. Chim. **1885**, **6**, 5. Sér., 425; Chem. Z. **1885**, 715.
[4]) Arch. Pharm. **1887**, 45 und 49.

Alkaloidsalzen, mit Ausnahme von Coniin und Nicotin (nach Léger: von Coniin und Codeïn) volumetrisch den Säuregehalt bestimmen und kann man ferner in der Lösung von Alkaloidsalzen (mit Ausnahme von Narcotin, Papaverin und Narceïn), die überdies freie Säure enthalten, die Menge letzterer bestimmen durch Titriren mit Lackmus, das vollständige Quantum Säure aber durch Titriren mit Phenolphtaleïn, wie auch schon S. 118 erwähnt wurde.

Das Phenolphtaleïn ist der beste Indicator zum Titriren von organischen Säuren, wie Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure, Milchsäure. (Lackmus eignet sich hierzu auch, aber weniger gut, Curcumapapier nächst Phenolphtaleïn nach Thomson[1]) am besten, Methylorange, Lackmoid, Rosolsäure (Corallin) und Phenacetolin sind ungeeignet.)

Gawalowski[2]) schlägt vor, eine frisch bereitete alkoholische Lösung von Phenolphtaleïn und Methylorange zur direkten Erkennung des neutralen Endpunktes der Titration zu verwenden. Diese Mischung beider Indicatoren wird durch einen Tropfen Alkali roth, durch einen Tropfen Säure rosenroth. Ist die Lösung genau neutral, so zeigt sie hellcitronengelbe Färbung.

5. Lackmoid.

Bildet im reinsten Zustande (Lacmoid. purissimum) dunkelblau-violette Lamellen, welche in Alkohol und, wenn auch schwerer, in Wasser löslich sein sollen (Mittheil. von Trommsdorff). Dasselbe wurde von Traub und Hock[3]) zuerst empfohlen und nach folgender Vorschrift (aber nicht rein) dargestellt. Man bringt in einen Siedekolben 100 Th. Resorcin, 5 Th. Natriumnitrit und 5 Th. destillirtes Wasser und erhitzt das Ganze in einem Oelbade allmählich auf 110°. Die Masse, welche sich schon vorher gelb gefärbt hat, wird inzwischen bedeutend dunkler; es tritt, sobald die Temperatur von 110° erreicht ist, eine lebhafte Reaction ein, so dass man gut thut, vorerst die Flamme zu entfernen. Die Farbe des Kolbeninhaltes geht nun rasch in Himbeerroth über, die Einwirkung wird eine ruhigere. Man erhitzt jetzt wieder unter Einhaltung einer obersten Temperaturgrenze von 115—120°. Sehr bald tritt eine lebhafte Ammoniakentwickelung auf, die Schmelze erscheint vorübergehend rothviolett, blauviolett und endlich blau gefärbt. Einige abgenommene Proben zeigen nun keine Veränderung der Farbe mehr, wie auch die Ammoniakentwickelung ihr Ende jetzt erreicht hat. Man verdünnt nun mit etwas Wasser und versetzt die tief blaue Lösung mit einer entsprechenden Menge Salzsäure. Nach dem Erkalten

[1]) J. Soc. Chem. Ind. **6**, 175.
[2]) Z. anal. Ch. **1883**, 397.
[3]) Traub u. Hock, Ber. **1884**, 2615; Traub, Arch. Pharm. **23**, 27.

wird der Niederschlag auf einem Saugfilter gesammelt und mit möglichst wenig reinem Wasser ausgewaschen. Auf dem Dampfbade getrocknet, bildet der Farbstoff glänzende, rothbraune, amorphe Körner, welche sich leicht zerreiben lassen. Diese lösen sich nicht in Chloroform, Benzol und Benzin, dagegen leicht in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, in Aceton, Eisessig und Phenol, weniger gut in Aether und dest. Wasser (vgl. aber weiter unten die Beobachtungen Förster's hinsichtlich der Löslichkeit des reinen Farbstoffes in Wasser). Alle diese Lösungen zeigen eine eigenthümliche Rothfärbung, welche sich am meisten der vieler Rothweine und des Himbeersaftes nähert (nach Förster — siehe unten — soll die Farbe der Lösungen des reinen Farbstoffes in Wasser und Alkohol intensiv blau sein). Zur Anwendung als Indicator empfiehlt Traub, den wie oben erhaltenen, bei 100° getrockneten Farbstoff in absolutem Alkohol oder Amylalkohol zu lösen, zu filtriren und die Lösung in einer ammoniakfreien Atmosphäre, am einfachsten also im Exsiccator über Schwefelsäure zu verdunsten. Hierdurch erhält man den Farbstoff in rothbraunen, glänzenden Blättchen von zwar nicht absoluter, aber doch völlig hinreichender Reinheit.

Die Herstellung der Indicatorlösung geschieht durch Auflösen von 0,5 g Lackmoid in 100 ccm einer Mischung von gleichen Theilen 36 proc. Alkohol und Wasser.

Schaerges[1]) stellt das Lackmoid nach einem etwas abgeänderten Verfahren dar, indem er Natriumnitrit ohne Wasserzusatz auf Resorcin bei einer 110° nicht übersteigenden Temperatur einwirken lässt, das Reactionsgemisch in wenig Wasser löst und durch Ausschütteln mittelst Aether von unzersetztem Resorcin befreit. Das Lackmoid ist nach Schaerges klar in Wasser und verdünntem Weingeist in jedem Verhältnisse löslich, unlöslich in Aether. Wird aber die wässerige Lösung mit einer Säure versetzt, so lässt sich die resultirende Rothfärbung durch Aether ausschütteln. Hierin liegt ein Unterscheidungsmerkmal für Lackmoidlösungen von Lackmustinctur.

Förster[2]) giebt zur Beurtheilung der Güte von käuflichem Lackmoid folgende einfache Prüfung an. Man constatirt den Grad der Löslichkeit in kochendem Wasser; wird, wie es nicht selten vorkommt, wenig oder gar kein blauer Farbstoff gelöst, so kann man von der Verwendung des Präparats von vornherein absehen. Wird kochendes Wasser dagegen durch dasselbe intensiv und schön blau gefärbt, so ist dasselbe brauchbar. In diesem Falle zeigt auch die alkoholische Lösung des ungereinigten Farbstoffes eine nicht unschöne blaue, in's Violette spielende Farbe. Förster

[1]) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. **1891,** 99, durch Rep. Chem. Z.
[2]) Z. angew. Ch. **1890,** 163.

führt an derselben Stelle eine ganze Reihe von Farbstoffen auf, welche den rein blauen, in saurer Lösung gelblich rosenrothen Farbstoff des Lackmoids im käuflichen Producte verunreinigen. Es ist desshalb zur Erzielung möglichst scharfer Endreactionen nothwendig, das käufliche Lackmoid zu reinigen. Hierbei ist zu beachten, dass man den Farbstoff zur Fällung mit Säure in Wasser, nicht in Alkali löse und dass man das gereinigte Product in sehr niedriger Temperatur trockene oder besser ohne vollständiges Trocknen seine alkoholische Lösung auf dem Wasserbade eindampfe. Beide Cautelen sollen das Entstehen von Zersetzungsproducten des Farbstoffes vermeiden.

Zur möglichsten Reindarstellung des Lackmoids erschöpft Förster den käuflichen (von Kahlbaum, Berlin SO. bezogenen) Farbstoff in möglichst fein zerriebenem Zustande mit kochendem Wasser, indess nicht ganz vollständig, um die Lösung eines allerdings sehr schwer löslichen rothen Farbstoffes[1]) zu vermeiden, fällt aus der erkalteten und filtrirten blauen Lösung den Farbstoff durch schwaches Ansäuern, sammelt ihn nach mehreren Stunden auf dem Filter, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, trocknet ihn bei nicht zu hoher Temperatur oder löst ihn auf dem Filter in Alkohol, den man auf dem Wasserbade verdunstet. Ein nochmaliges Auflösen und Ausfällen des Lackmoids hat keinen Zweck. Die Ausbeute an reinem Farbstoffe beträgt bei gutem Handelsproducte etwa 40 Proc.

Das in der beschriebenen Weise erhaltene reine Lackmoid löst sich, wenn ganz frei von Säure, in Alkohol mit rein blauer Farbe, in kohlensäurefreiem, destillirtem Wasser mit blauer Farbe, die nicht ganz frei von Violett ist, während reiner nach Förster (S. 115) bereiteter Lackmusfarbstoff sich in Wasser mit rubinrother, bei intensiverer Färbung purpurvioletter Farbe löst. Eine solche Lackmoidlösung bildet nach Verf. einen ganz vorzüglichen Indicator, der wegen der Schärfe des Umschlages, sowie wegen seiner Farbenreinheit den Vorzug vor allen anderen zur Zeit gebräuchlichen Indicatoren verdient, soweit seine Anwendung zulässig ist.

In folgender weniger umständlichen Weise lässt sich übrigens auch schon (ebenfalls nach Förster, l. c.) eine ganz ausgezeichnete Indicatorflüssigkeit aus käuflichem Lackmoid, sofern es überhaupt brauchbar, bereiten. 8 Th. sehr fein zerriebenen rohen Lackmoids werden mit 100 Th. 20 proc. Alkohols etwa eine Viertelstunde lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Lösung von dem Rückstande abfiltrirt, der im Wesentlichen aus dem oben genannten rothen Farbstoffe besteht, und das gleiche Volumen an absolutem Alkohol der prachtvoll blau gefärbten Flüssigkeit zur Erhöhung der Haltbarkeit zugesetzt.

---

[1]) Derselbe ist in absolutem Alkohol löslich, in Wasser und stark verdünntem Alkohol fast unlöslich.

Zur Beseitigung des schwachen Stiches in's Violette, welchen die auf letztere Art bereitete Tinctur immer noch besitzt[1]), und welcher trotz der Schärfe des Umschlages ein nicht normales Auge täuschen könnte, setzt man, nachdem man den Gehalt der Lösung an Farbstoff durch Eindampfen einer abgemessenen Menge derselben ermittelt hat, soviel einer alkoholischen Lösung von Malachitgrün hinzu, dass auf 86 Th. Lackmoid 14 Th. des letzteren kommen. Hierbei scheidet sich in kurzer Zeit ein blauer, in Wasser und stark verdünntem Alkohol unlöslicher, in absolutem Alkohol löslicher und durch Säuren und Alkalien unveränderlicher Farbstoff aus, den man durch Filtration trennt. Die Schärfe des Umschlages in Blau wird durch diesen Zusatz von Malachitgrün ausserordentlich gesteigert.

Neuerdings empfiehlt Förster[2]) als Indicator mit untrüglichem Farbenumschlag eine Lösung von 3 g nach des Verf. Angaben (s. o.) gereinigten Lackmoids und 5 g Naphtolgrün (von Leopold Cassella u. Co., Frankfurt a. M.) in 700 ccm Wasser und 300 ccm Alkohol. Die Lösung des Naphtolgrüns ist haltbarer als Malachitgrün, giebt mit Lackmoid keinen Niederschlag und ertheilt neutralen und alkalischen Flüssigkeiten ein viel reineres Blau, während saure Flüssigkeiten dadurch zwiebelroth gefärbt werden.

Die Lösung des Indicators bewahrt man zweckmässig in schwarzen Gläsern auf, da derselbe trotz seiner verhältnissmässig grossen Haltbarkeit im Laufe der Zeit doch etwas durch das Licht leidet. Lackmoid gehört nach Bosetti[3]) nicht zu den Indicatoren, welche bei künstlichem Lichte scharf zu beobachtende Farbenumschläge geben. Derselbe Verfasser empfiehlt, stets auf Blau mit Lackmoid zu titriren.

Traub (l. c.) konnte als äusserste Grenze der Empfindlichkeit bei einer Verdünnung der Indicatorlösung mit 2 000 000 Th. Wasser nach Zusatz von einigen Tropfen $^1/_{10}$ N.-Ammoniak noch eine Blaufärbung beobachten. Burkhard[4]) hat mit Lackmoid in jeder Hinsicht günstige Erfahrungen gemacht und übertrifft nach ihm dieser Indicator auch die bestbereitete Lackmustinctur an Empfindlichkeit und Schärfe des Ueberganges, wobei er in seinen alkoholischen Lösungen unbedingte Haltbarkeit besitzt.

In seinen Eigenschaften ähnelt Lackmoid nur äusserlich dem Lackmus, eher dürfte es mit dem von Lehmann und Petri (s. unter „weniger wichtige Indicatoren“ S. 143) als Indicator empfohlenen Farbstoffe chemisch

---

[1]) Auch ganz reines Lackmoid zeigt diesen Stich (statt der rein blauen Farbe) bei Anwesenheit von Kohlensäure oder Ammoniumsalzen.

[2]) Z. anal. Ch. **1891,** 304.

[3]) N. Z. Rübenz. **17,** 92.

[4]) N. Z. Rübenz. **15,** 136.

verwandt sein. In seinem chemischen Verhalten zeigt Lackmoid grosse Uebereinstimmung mit Methylorange.

Thomson[1]) und Förster[2]) empfehlen das rothe und blaue Lackmoidpapier (S. 149).

Draper[3]) weist nach, dass Lackmoid äusserst empfindlich gegen doppeltkohlensauren Kalk, resp. doppeltkohlensaure Magnesia ist. Selbst minimale Mengen derselben geben noch eine deutlich erkennbare alkalische Reaction mit rothem Lackmoid.

Das Lackmoid (als Tinctur oder Papier) ist sehr gut zur Titrirung von Aetzalkalien mit Säuren oder umgekehrt zu gebrauchen. Zum Titriren von Alkalicarbonaten eignet es sich aber nur in Form von Papier.

Normales Alkalisulfit reagirt stark alkalisch, das Bisulfit neutral; indessen eignet sich Lackmoid zur Titration der Sulfite nur in Form von Papier, wobei man die Farbe desselben sofort nach dem Herausnehmen oder besser noch während des Eintauchens zu beobachten hat. Methylorange ist, wie schon S. 122 erwähnt, der geeignetste Indicator für Alkalisulfite.

Beim Titriren von Schwefelalkali mit Säure und Anwendung von Lackmoidtinctur wird der Indicator durch den frei werdenden Schwefelwasserstoff zerstört (die Farbe tritt bei Zusatz von überschüssigem Alkali wieder auf), dagegen kann man die Schwefelalkalien mit Lackmoidpapier ganz scharf titriren.

Lackmoidtinctur und Lackmoidpapier eignet sich gleich dem Methylorange zur Titration der ganzen Menge der Basis in den Boraten, während alle anderen Indicatoren hierzu ganz unbrauchbar sind. Ebenso kann man das Alkali der Alkalisilicate mit Lackmoidtinctur und -papier scharf titriren.

Gegen alkalische Thonerdelösungen verhält sich der Indicator fast ebenso wie Methylorange.

Neutrales chromsaures Kali und Natron reagiren stark alkalisch gegen Lackmoid, während die sauren chromsauren Alkalien völlig neutral sich verhalten. Die Prüfung muss mit Lackmoidpapier ausgeführt werden, welches vor der Beurtheilung der Färbung abzuwaschen ist. Lackmuspapier ist für diesen Zweck unbrauchbar. Durch dieses Verhalten des Lackmoides kann mit Lackmoidpapier sowohl die Beimischung neutralen Chromates, als auch freier Chromsäure in den Bichromaten erkannt werden.

Verschiedene Sulfate und Chloride der Schwermetalle (schwefelsaures

---

[1]) Chem. News **52,** 18.

[2]) Z. angew. Ch. **1890,** 165.

[3]) Chem. News **51,** 206.

Zinkoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenchlorid und Kupferchlorid) reagiren auf Lackmoid neutral (auf Lackmus bekanntlich sauer; vergl. S. 118).

Zur Neutralisation organischer Säuren (wozu sich besonders Phenolphtaleïn und Curcumapapier, weniger gut Lackmus eignen) ist Lackmoid (gleich dem Methylorange) nicht zu benutzen.

Lackmoidpapier (das sogar mit reinem Alkohol fast stets eine schwach alkalische Reaction giebt) ist (gleich dem Lackmuspapier) bei Gegenwart von viel Alkohol bedeutend weniger empfindlich gegen Säure wie in rein wässeriger Lösung. Ebenso verhält sich Methylorange, während Phenolphtaleïn, Phenacetolin und Rosolsäure in alkoholischer und wässeriger Lösung gleiche Empfindlichkeit zeigen.

6. Rosolsäure (Corallin).

Als Corallin bezeichnet man den durch Erhitzen von Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure nach Kolbe und Schmitt[1]) entstehenden Farbstoff, welcher ein Gemisch von Aurin $C_{19}H_{14}O_3$, Methylaurin $C_{20}H_{16}O_3$ und Pseudorosolsäure $C_{20}H_{16}O_4$ ist, wobei letzteres die Hauptmenge bildet. Die Rosolsäure entsteht hingegen aus dem Fuchsin durch Ueberführung in die Diazoverbindung und Umkochen mit Wasser. Sie enthält hauptsächlich die Verbindung $C_{20}H_{16}O_3$, welche also isomer mit Methylaurin und homolog mit Aurin ist.

Die Rosolsäure ist als Indicator dem Corallin vorzuziehen.

Der rothe, in Wasser gelöste und mit Salzsäure neutralisirte Farbstoff wird durch überschüssige Säure blassgelb, welche Färbung durch Alkali in ein schönes Rosenroth verwandelt wird.

Man wendet zweckmässig von der Rosolsäure eine Lösung von 1:100 60 proc. Spiritus an, wovon man auf 100 ccm zu titrirender Flüssigkeit etwa 10 Tropfen (0,5 ccm) hinzufügt. Bei Corallin nimmt man bei im Uebrigen gleichen Verhältnissen statt 60 proc. Spiritus destillirtes Wasser.

Fügt man von dieser alkoholischen Rosolsäurelösung eine Spur zu einer wässerigen oder sauren, hierdurch nicht gefärbten Flüssigkeit, so tritt bei dem Versetzen mit Alkali durch den geringsten Ueberschuss desselben eine deutliche Rosafärbung auf.

Die Rosolsäure ist ein sehr angenehmer (aber trotzdem entbehrlicher) Indicator, insofern als die Farbenübergänge (auch bei künstlichem Lichte) äusserst scharf sind. Zu Ammoniakbestimmungen ist sie nicht tauglich.

---

[1]) Ann. **119**, 169.

7. Cochenilletinctur.

Dieser von Luckow[1]) empfohlene sehr empfindliche Indicator von tief rubinrother Farbe, welche sich bei allmählicher Verdünnung mit destillirtem Wasser in Orange, dann Gelborange verwandelt, wird wie folgt bereitet. Etwa 3 g unzerkleinerte Cochenillen werden mit $^1/_4$ Liter eines Gemenges von 3—4 Vol. Wasser und 1 Vol. Weingeist macerirt. Die resultirende Lösung giesst man von den Cochenillen klar ab. Sie hält sich Monate lang.

Die Cochenilletinctur färbt die Lösungen der freien Alkalien und alkalischen Erden, sowie der kohlensauren Salze derselben carminroth bis violett-carminroth, die Lösungen der starken Säuren und sauren Salze derselben orange bis gelborange. Sie findet hauptsächlich zur Titration der kohlensauren Erden, welche sie im Gegensatz zu Lackmus deutlich zu bestimmen gestattet, Anwendung (Bestimmung des kohlensauren Kalkes im Wasser u. dgl.). Kohlensäure stört nicht so sehr wie bei Lackmustinctur. Man kann kalt oder (besser) warm titriren. In beiden Fällen kommt (gerade wie bei Lackmus) die durch den Säurezusatz schon verschwundene violette Farbe wiederholt wieder zum Vorschein, bis schliesslich das Gelbroth sich hält. Man titrirt in einer Porzellanschale oder Porzellantasse, wobei man (bei Prüfung der Alkalien und Erdalkalien durch Säure) das Unsichtbarwerden der Einfallstelle als Ende annimmt. Oder man titrirt die sehr verdünnte Lösung in einem Becherglase und nimmt die gelbrothe Färbung ohne Stich in's Violette als Endreaction.

Dass der gelbrothe (Carminsäure-) Auszug der Cochenille sauer reagirt, schadet nichts bei der Bestimmung von alkalischen Bestandtheilen durch Säuren. Hat man aber umgekehrt Säuren durch Alkalien zu titriren, so färbt man zuerst die Cochenilletinctur durch Eintauchen eines mit Ammoniak befeuchteten und abgeschleuderten Glasstabes violett. Das Eintreten derselben violetten Farbe bezeichnet das Ende der Reaction.

Die Cochenilletinctur gehört gleich der Rosolsäure zu den Indicatoren, welche bei Licht gut gebraucht werden können. Es zeigt sich sogar ihr Farbenwechsel bei Licht besser als am Tage, weil die gelbe Farbe bei künstlicher Beleuchtung sehr blass, die rothe aber erhöht erscheint.

Ammonsalze sind ohne nachtheiligen Einfluss.

Cochenillelösung giebt bei der Bestimmung der Hydrate, Carbonate und Sulfide der Alkalien gute Resultate. Der Endpunkt ist leicht zu erkennen, obwohl er etwas durch Kohlensäure und Schwefelwasserstoff beeinflusst wird. In normalen Sulfiten lässt sich die Hälfte der vorhandenen Basis mit einer stärkeren Säure titriren. Bei Phosphorsäure zeigt Coche-

[1]) J. pr. Ch. **84**, 424. Z. anal. Ch. **1**, 386.

nille neutrale Reaction bei den zweifachsauren Salzen. In dieser Hinsicht sowohl, als auch darin, dass sie bei Gegenwart organischer Säuren nicht anwendbar ist, gleicht die Cochenillelösung dem Methylorange und Lackmoid.

Die Hauptschwäche dieses Indicators liegt aber darin, dass die Gegenwart von kleinen Mengen von Eisen oder Thonerde den Farbenumschlag verhindert. Seitdem man Methylorange und Lackmoidpapier anwendet, gehört Cochenilletinctur zu den entbehrlichen Indicatoren.

Auch die Carminsäure findet Verwendung als Indicator. Sie bildet ein rothbraunes Pulver oder dunkelrothe, glänzende Granalien, in 2 Th. Wasser klar löslich. Auf Alkoholzusatz erfolge keine Ausscheidung (Mittheil. von Trommsdorff).

8. Phenacetolin.

Ein von Degener[1]) vorgeschlagener und anfangs sehr hoffnungsfreudig begrüsster Indicator, welcher sich in kaustischen Alkalien mit blassgelber Farbe löst; mit kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden, aber auch mit Schwefelalkalien und Ammoniak[1]) bildet er intensivrothe Verbindungen.

Säuren (auch organische, wie Essigsäure im Gegensatze zu Methylorange!) färben den Farbstoff gelb. Man kann also z. B. in einem kohlensaures Natron enthaltenden essigsauren Natron zwar nicht mit Methylorange, wohl aber mit Phenacetolin den Gehalt an kohlensaurem Natron bestimmen, indem man mit Salzsäure oder Schwefelsäure titrirt bis zum Umschlage der Rothfärbung in Gelb. Alsdann setzt man zu derselben Flüssigkeit Methylorange und ermittelt den Gehalt an essigsaurem Natron durch Titriren bis zum Eintritt der rothen Färbung (vgl. auch S. 123).

Man löst zweckmässig 1 Th. Phenacetolin in 200 Th. Alkohol und setzt von der Lösung des Farbstoffes soviel zu der zu titrirenden Flüssigkeit, dass dieselbe blassgelb gefärbt wird. Die richtige (nicht zu grosse, aber auch nicht zu kleine) zuzusetzende Menge ist Sache der Uebung.

Um nun Aetzalkali neben kohlensaurem Alkali resp. kaustischen Kalk neben kohlensaurem Kalk zu bestimmen, setzt man zu der Lösung resp. zu der in Wasser suspendirten Substanz rasch die titrirte Säure (Schwefel- oder Salzsäure) hinzu, bis eben eine schwache Rosafärbung sich zeigt. Hiermit hat man das kaustische Alkali resp. den Aetzkalk bestimmt. Indem man nun weiter titrirt, geht zunächst die rosarothe Färbung in Dunkelroth über, um alsdann durch Gelbroth in Goldgelb zu endigen. Die im zweiten Falle verbrauchte Säure entspricht dem kohlensauren Salze.

Der Indicator hat die anfänglich in ihn gesetzten Erwartungen nur

[1]) Z. Zuckerind. **1881,** 357.

theilweise erfüllt. Zur Bestimmung von Aetzalkali neben kohlensaurem Alkali wird gegenwärtig kein Chemiker mehr sich desselben bedienen, da die so bequeme Phenolphtaleïnmethode mit Chlorbariumfällung und directer Titration (siehe S. 125 und bei „Analyse der kaustischen Soda“) oder die gute, wenn auch umständlichere alte Chlorbariummethode mit Filtration oder endlich die Göbel'sche Methode (siehe „kaustische Soda“) entschieden vorzuziehen sind.

Dagegen leistet Phenacetolin recht gute Dienste, um z. B. in Abwässern u. dgl. rasch mit annähernder Genauigkeit den Gehalt derselben an Kalk und kohlensaurem Kalk zu bestimmen (genau wird man beide Bestandtheile ermitteln, indem man die mit Lackmustinctur gefärbte Flüssigkeit in der Kälte mit empfindlichem neutralen Lackmuspapier (S. 146) bis zur schwach bleibend-sauren Reaction austitrirt[1]) und in einem anderen Volumen derselben Flüssigkeit im Lunge'schen Nitrometer die Kohlensäure bestimmt).

Seine einzige allgemeinere Anwendung dürfte Phenacetolin gegenwärtig zur Titration der Kalkmilch in der täglichen Fabrikscontrole finden. Bei der geringen Zuverlässigkeit des Phenacetolins zur gleichzeitigen Bestimmung von Carbonat neben freier Alkalität darf man aber ja nicht etwa diesen Indicator zur Bestimmung des kohlensauren Kalkes in der Kalkmilch benutzen wollen. Die Ermittlung des Calciumcarbonates in der Kalkmilch wird vielmehr einzig und allein nur in den bekannten Kohlensäureapparaten durch Gewichtsverlust oder noch besser und einfacher durch Messen der entwickelten Kohlensäure im Lunge'schen Nitrometer zu geschehen haben (siehe Abschnitt „Kalkmilch“ unter „Mörtelindustrie“).

B. Technisch weniger wichtige Indicatoren.

1. Aethylorange. Eigenschaften, Anwendung etc. ähnlich wie von Methylorange. Wird von manchen Chemikern dem letzteren vorgezogen, obwohl für die meisten Augen der Farbenumschlag des Methylorange exacter zu beobachten sein wird.

2. Alizarin. Ueberschüssiges Alizarin wird mit einem Tropfen Carbolsäure in Kalilauge kochend gelöst und die Lösung vom Alizarin abfiltrirt. Alkalische Lösungen werden roth, saure gelb gefärbt. Bei Anwendung dieses Indicators übersättigt man am besten mit Säure und titrirt mit Alkali zurück.

---

[1]) Da dies durch beständiges Wiederblauwerden der Lackmustinctur — indem sich der letzte Theil der Reaction nur ganz langsam vollzieht — eine etwas langwierige Operation ist, so ist Zusatz eines Ueberschusses von titrirter Säure, Kochen der Flüssigkeit und Zurücktitriren mit Alkali vorzuziehen.

3. Apfelsinentinctur. Dieselbe wurde von Bornträger[1]) in die analytische Chemie eingeführt. Bekanntlich werden die meisten Indicatoren bei Gegenwart grösserer Mengen von Ammoniaksalzen unzuverlässig. Bornträger's Indicator hat diese nachtheilige Eigenschaft nicht. Zur Bereitung der Tinctur extrahirt man geschnittene, frische Apfelsinenschalen in der Kälte mit der fünffachen Gewichtsmenge absolutem Alkohol und schüttelt nach 24 stündigem Stehen zur Entfernung der ätherischen Oele mit einem gleichen Volumen Aether. Die nach Abheben des Aethers unter demselben befindliche gelbe Flüssigkeit ist der Indicator. Derselbe giebt mit Wasser vermischt (auf 100 ccm 1 ccm des Indicators) eine farblose Flüssigkeit, welche durch Alkalien citronengelb gefärbt, durch Säure nicht verändert wird.

4. Benzopurpurin B. Storch[2]) empfiehlt denselben als brauchbarsten der Tetrazofarbstoffe (der demnach dem Congoroth noch vorzuziehen wäre) und in wässeriger Lösung als ein ganz vorzügliches Reagens auf freie Säure, sofern der Salzgehalt der Flüssigkeit kein zu hoher ist. Zur eigentlichen Verwendung als Indicator eignet sich Benzopurpurin B wegen seiner trügerischen Eigenschaften nicht. Dagegen ist nach Storch die mit Säure violett gemachte Benzopurpurinlösung als einer der allerempfindlichsten Indicatoren auf säurebindende (alkalische) Körper anzusehen. Schon die geringsten Spuren von Ammoniak in der Luft verwandeln die blauviolette Farbe des mit dem Farbstoff getränkten Papieres beim Trocknen wieder in roth.

Storch benutzt das Benzopurpurin B zur Bestimmung von Ammoniak neben Pyridin, indem sich bei der Titration mit Salzsäure durch diesen Indicator die Gesammtbasenmenge ergiebt. Durch eine zweite Titration mit Lackmus oder Tropäolin 000, auf welche Pyridin nicht einwirkt, findet man das Ammoniak. Die Differenz ergiebt das Pyridin. Statt Benzopurpurin lässt sich auch Aethylorange verwenden, was sogar mancherlei Vorzüge bietet. Bei Anwesenheit höherer Pyridinbasen wird die Ammoniaktitrirung unsicher.

5. Blau C_4B von Poirrier. Dieser von Engel und Ville[3]) zuerst empfohlene Indicator bleibt blau in Gegenwart von Alkalicarbonat und röthet sich durch kaustische Basen, wesshalb er zur Trennung beider wiederholt vorgeschlagen wurde. Man löst zweckmässig 1 Th. des Indicators in 200 ccm Wasser und setzt hiervon auf 100 ccm zu titrirender Flüssigkeit etwa 2 Tropfen.

Titrirt man nach Göbel[4]) eine Carbonat enthaltende Lösung von

[1]) Z. anal. Ch. **17**, 459.
[2]) Ber. chem. Ind. Oesterr. **9**, 95; Z. anal. Ch. **1888**, 42.
[3]) C. r. **100**, 1073; Bull. soc. chim. **1885**, 17.
[4]) Chem. Z. **1889**, 696.

kaustischem Alkali kalt mit Phenolphtaleïn und Salzsäure (oder Schwefelsäure) bis zum Eintritt der Farblosigkeit, setzt dann einen Tropfen Blau-Poirrier hinzu und titrirt kalt weiter bis zum Eintritt der dunkelblauen Färbung von Kupferoxydsalzen, so entspricht die Differenz zwischen farblos und dunkelblau der Hälfte des vorhandenen Alkalicarbonates und diese Differenz, abgezogen von dem Säureverbrauch in der ersten Titration, ergiebt die für das kaustische Alkali verbrauchte Menge Säure.

Als Menge der Flüssigkeit, die man titrirt, schreiben Engel und Ville 10 ccm vor. Dieselbe muss so verdünnt sein, dass die zum Titriren benutzte Säure keine locale Kohlensäureentwickelung bewirkt. Um in irgend welcher Substanz die Gesammtkohlensäure zu bestimmen, kann man dieselbe durch eine Säure austreiben und in einem Apparat, wie er zu Ammoniakbestimmungen dient, in überschüssiger Kalilauge auffangen. Durch Zurücktitriren des freien Alkalis findet man die vorhandene Kohlensäure. Ebenso lässt sich mit Hülfe dieses Indicators die freie Kohlensäure neben Bicarbonaten und lassen sich Bicarbonate neben Carbonaten bestimmen durch Zusatz von überschüssiger Kalilauge und Zurücktitriren.

Engel[1]) hat dann in weiteren Abhandlungen das Blau-Poirrier noch eingehender besprochen. Der Körper ist eine Säure (ein Rosanilinsulfosäureblau), deren Alkalisalze roth sind. Die Säure ist nur sehr schwach, so dass die Salze schon von solchen Säuren zersetzt werden, welche bei allen anderen Indicatoren keine saure Reaction ergeben. Man kann zur Classificirung der Indicatoren sich merken, dass gegen Methylorange nur relativ starke Säuren, gegen Phenolphtaleïn schon viel schwächere und gegen das Poirrier'sche Blau C_4 B noch schwächere Säuren reagiren. Dieser Indicator dient also ebenso wie Benzopurpurin B als sehr empfindliches Reagens auf Säure.

In Folge des schwachsauren Charakters des Poirrier'schen Blaus werden seine Alkalisalze durch Wasser ziemlich leicht zersetzt. Da nun auch ganz schwache Säuren schon zersetzend auf die rothen Alkalifarbstoffverbindungen wirken, so tritt in zweifacher Hinsicht eine Unsicherheit des Endpunktes ein, wenn der Indicator in verdünnten Lösungen angewendet wird. Dagegen sind die Resultate angeblich ganz scharfe und mit den mit Lackmus oder Methylorange erhaltenen ganz übereinstimmende, wenn man zum Beispiel 10 ccm Normalschwefelsäure mit Normal- oder Halbnormallauge titrirt. Die Schärfe des Farbenumschlages wird noch erhöht, wenn man etwa 20—30 ccm Alkohol zufügt.

Zur richtigen Ausführung der Titrirung einer kohlensäurehaltigen Lösung ist es Bedingung, dass die Flüssigkeit 10—20 ccm beträgt, dass die Gesammtalkalinität etwa der von Normallauge gleichkommt und dass

---

[1]) C. r. **102,** 214 u. 262; Ann. chim. phys. **8,** 564; Z. anal. Ch. **1888,** 38.

die Menge der Carbonate nicht zu gross ist, so dass keine locale Kohlensäureentwicklung stattfindet. Die ungünstige Kritik Lunge's[1]) über das Poirrier'sche Blau, mit dessen Hülfe er stets zu niedrige Werthe für das freie Alkali fand, soll sich nach Engel dadurch erklären, dass ersterer nicht den angeführten, früher allerdings noch nicht mitgetheilten Bedingungen entsprechend gearbeitet habe.

Die Empfindlichkeit des Indicators gegen Verdünnungen ist für seine allgemeine Anwendbarkeit ein sehr bedeutendes Hinderniss, dagegen ist derselbe unter Berücksichtigung dieses Umstandes zur Erkennung schwach saurer Eigenschaften recht werthvoll. Bei Phenol, Resorcin, Morphin, Chloral, Blausäure, Glycocoll, Alanin, Taurin liess sich saure Reaction gegen diesen Indicator nachweisen, dagegen erschienen einsäuerige Alkohole und Aldehyde ganz neutral, während mehrsäuerige Alkohole schwach saure Eigenschaften erkennen liessen.

Borax, welches gegen alle anderen Indicatoren alkalisch ist, reagirt gegen Poirrier's Blau sauer und hört die saure Reaction erst bei völliger Neutralisation der Borsäure auf. In gleicher Weise reagiren auch einfachsaure phosphorsaure Salze, die gegen Lackmus und Methylorange alkalisch, gegen Phenolphtaleïn neutral sind, gegen den neuen Indicator sauer und auch hier tritt erst bei völliger Sättigung der Phosphorsäure der Farbenumschlag ein. Arsensäure verhält sich ganz analog der Phosphorsäure.

6. Blauholztinctur wurde von Pohl[2]) und von Wildenstein[3]) empfohlen. Blauholz in massiven gelben Stücken (nicht das im Handel vorkommende gemahlene Product[4]) wird, nachdem die äusseren Schichten abgehobelt sind, mit Weingeist ausgezogen. Nach Rasenack[5]) kocht man zur Bereitung der Tinctur Blauholz mit seinem gleichen Gewichte Wassers aus, filtrirt nach dem Erkalten und setzt zu der Flüssigkeit $^1/_{10}$ ihres Volumens an starkem Alkohol, wodurch das Reagens haltbarer wird.

Der Farbstoff wird durch Säuren gelb, durch Alkalien blau, resp. blauschwarz (die erste Spur vorwaltenden Alkalis giebt eine schön hochrothe bis purpurviolette Färbung). Man benutzt die Blauholztinctur zuweilen als Indicator, z. B. bei der Bestimmung der Acidität in Wein und Most (bei genügender Verdünnung auch in Rothwein und dunkeln Bieren), sodann zum Nachweis von Alaun u. dgl. Indessen hat sie den grossen Nachtheil sehr geringer Haltbarkeit, ja sie verändert sich schon beim Erwärmen der zu titrirenden Flüssigkeit und giebt alsdann andere Farben-

[1]) Ber. **18,** 3290.

[2]) J. pr. Chem. **81,** 59.

[3]) Z. anal. Chem. **2,** 9.

[4]) Dasselbe wird beim Vermahlen mit kalkhaltigem Wasser befeuchtet, um die im Handel gewünschte rothe Farbe zu erzielen.

[5]) Dammer's „Lexikon der Verfälschungen" **1887,** S. 9.

töne bei der Endreaction. Zusatz von etwas Salzsäure erhöht ihre Haltbarkeit. Der Indicator ist auch bei Lampenlicht gut zu gebrauchen, dagegen nicht anwendbar bei Gegenwart von Spuren von schweren Metalloxyden (Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Zinnoxyd, Antimonoxyd etc.) Ueber Hämatoxylinpapier siehe S. 152.

7. Congoroth. Dasselbe entsteht durch die Einwirkung von Tetrazodiphenylchlorid auf α-Naphtylaminsulfosäure[1]). Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol; im freien Zustande ist der Farbstoff blau, seine Alkalisalze jedoch sind scharlachroth. Die rothe Lösung des Indicators wird demnach durch Säuren, selbst in geringer Menge, blau gefärbt, durch Zusatz von Alkali wird die blaue Farbe wieder in Roth umgewandelt. Durch freie Kohlensäure färbt es sich rasch blauviolett. Alaun ist ohne Wirkung auf die Farbe des Congorothes. Diese Eigenschaft benutzt Herzberg[2]) zur Prüfung des Papieres auf freie Säure.

Nach v. Höslin[3]) ist Congoroth als Reagens auf freie Säure sehr geeignet, da dasselbe durch saure Salze nicht verändert werde, durch freie Säuren dagegen selbst bei einem Gehalte von 0,002 Proc. noch aus Roth in Blau umschlage. Williams und Smith[4]) empfehlen das Congoroth zum Nachweis freier Schwefelsäure in der schwefelsauren Thonerde, da diese allein keine Bläuung bewirkt.

Julius[5]) benutzt die Lösung von Congoroth als Indicator für die Titration von Anilin und Toluidin in Abwässern und sogenannten Echappés der Anilinfarbenfabrikation. Man verdünnt mit Wasser bis zur vollständigen Lösung, setzt etwas alkoholische Congolösung und so lange titrirte Salzsäure oder Schwefelsäure zu, bis die rothe Farbe in ein stark blaustichiges Violett übergegangen ist. (Ein weiterer geringer Säurezusatz bedingt alsdann keine Aenderung des Farbentones, vielmehr tritt erst bei bedeutendem Säureüberschusse Umwandlung in reines Blau ein.)

Nach Thomson[6]) ist indessen Congoroth ein Indicator von nur zweifelhaftem Werthe, da ihm namentlich die Empfindlichkeit des Farbenüberganges mangle, da Salze (Sulfate, Chloride, Nitrate aller Alkalien) die Undeutlichkeit des Endpunktes erhöhen und da es selbst zur Auffindung freier Säure, wofür es in erster Linie bekanntlich empfohlen wird, weniger empfindlich sei als alle anderen zu gleichem Zwecke hervorragend geeigneten Indicatoren.

---

[1]) Witt, Ber. **19,** 1719.

[2]) Mitth. kgl. techn. Versuchsanst. zu Berlin **1885,** 107. Vergl. auch Herzberg's Abschnitt in diesem Werke über Papier, S. 504.

[3]) Münchener med. Wochenschr. **1886,** No. 6; Med. Centr.-Bl. **24,** 302; Chem. C.-Bl. **17,** 436.

[4]) J. Soc. Chem. Ind. **5,** 73.

[5]) Chem. Ind. **1886,** 109.

[6]) J. Soc. Chem. Ind. **6,** 175.

Von Schulz[1]) und von Brücke[2]) ist das Congoroth als Reagens auf freie Säure, resp. auf Mineralsäuren neben organischen Säuren empfohlen worden und hatte letzterer aus dem Verhalten dieses Indicators dem Harn gegenüber geschlossen, dass derselbe keine freie Säure, auch keine freie Kohlensäure enthalte. Zu anderen Resultaten gelangte aber Wurster[3]), welcher fand, dass die Anwendung des Congorothes als Reagens auf freie Säure in der physiologischen Chemie überhaupt nur mit äusserster Vorsicht zu gebrauchen ist. Congoroth wird durch freie Kohlensäure allerdings rasch blauviolett gefärbt. Setzt man aber demselben einen Tropfen Ammoniak hinzu, so kann man stunden- und tagelang Kohlensäure durch die Flüssigkeit hindurchleiten, ohne dass die orangerothe Farbe des Congorothes verändert wird. Die geringste Spur Ammoniak (welches in der Thierchemie kaum auszuschliessen ist) genügt, um den Indicator gegen Kohlensäure durchaus unempfindlich zu machen. Ebenso unempfindlich wird das Congoroth durch Ammoniaksalze auch gegen organische Säuren (besonders Essigsäure).

Ueber Congopapier siehe S. 151.

8. Curcumin W. Ein von Storch[4]) neuerdings empfohlener Stilbenfarbstoff, der in Wasser mit grünlich-gelber Farbe löslich ist und durch die geringste Menge von Alkali in Nelkenroth umschlägt. Der Uebergang soll empfindlicher sein als bei Phenolphtaleïn. Ein Salzgehalt der Lösung soll die Schärfe des Farbenumschlages nur noch erhöhen und der Indicator soll auch bei Gegenwart von Ammoniak anwendbar sein. Dagegen ist er wie Phenolphtaleïn gegen Kohlensäure empfindlich.

Da Phenolphtaleïn und Curcuma für Ammoniaktitrationen nicht zu gebrauchen sind, so fehlt es bis jetzt überhaupt noch an einem Indicator der Gruppe II der S. 108 mitgetheilten Tabelle für Ammon und würde eventuell das Curcumin W bestimmt sein, diese Lücke auszufüllen.

9. Flavescin. Bei Versuchen mit käuflichem Weingeist beobachtete Lux[5]) öfters, dass derselbe auf Zusatz von Alkalien eine starke Gelbfärbung annahm, welche auf wechselweisen Zusatz von Säure und Alkali beliebig oft zum Verschwinden und wieder zum Vorschein gebracht werden konnte. Als Ursache dieser Reaction fand Lux einen Gehalt des Weingeistes an Extractivstoffen, aufgenommen aus dem (auf der Innenseite bekanntlich oberflächlich gedörrten resp. verkohlten) Eichenholze der Spritfässer, und stellte den die Farbenänderung bewirkenden Farbstoff durch

[1]) Centralbl. med. Wissensch. **1886,** 449.
[2]) Monatsh. f. Chem. **8,** 95.
[3]) Centralbl. Phys. **1887,** 240 durch Chem. Z. Rep.
[4]) Ber. chem. Ind. Oest. **9,** 95; Z. anal. Ch. **1888,** 43 u. 60.
[5]) Z. anal. Ch. **1880,** 457.

eine Art Destillation von Eichenholzschnitzeln bei verhältnissmässig niederer Temperatur unter Durchsaugen von mit Wasserdämpfen gesättigter Luft und nachfolgende Reinigung resp. Trennung der Destillationsproducte dar. Man erhält so den Indicator als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche man der Haltbarkeit wegen zweckmässig mit dem mehrfachen Volumen Alkohol versetzt und in geschlossenen Gefässen aufbewahrt.

Werden wenige Tropfen dieser Lösung zu 50—100 ccm Wasser oder Alkohol gegeben und etwas Alkali zugefügt, so wird die Flüssigkeit intensiv und rein gelb gefärbt. Dieser Eigenschaft verdankt der Indicator seinen Namen (von flavesco, ich werde gelb).

Das Flavescin bildet, bei 40—50° getrocknet, eine zähe, durchsichtige, schwach bräunlich gefärbte Masse, welche sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether löst; diese Lösungen sind schon bei mässig starker Verdünnung nahezu farblos.

Mit Kali, Natron und Ammoniak bildet es intensiv gelb gefärbte Verbindungen, welche in Wasser, Weingeist und Aetherweingeist leicht löslich sind und schon in sehr geringer Menge diesen Flüssigkeiten eine starke Gelbfärbung ertheilen, welche auch bei künstlicher Beleuchtung deutlich erkennbar ist.

Die kohlensauren Alkalien werden von dem Flavescin in Flavescinverbindungen und doppeltkohlensaure Salze zerlegt; es tritt desshalb auch auf Zusatz von kohlensauren Alkalien zu Flavescinlösungen Gelbfärbung ein. Dagegen werden die doppeltkohlensauren Salze der Alkalien von Flavescin nicht zerlegt, vielmehr die Verbindungen von Flavescin mit Alkalien umgekehrt durch überschüssige Kohlensäure in doppeltkohlensaure Salze und Flavescin umgesetzt; es tritt desshalb auf Zusatz von Kohlensäure zu durch Alkalien gelb gefärbter Flavescinlösung Entfärbung ein. Diese Umsetzungen des Flavescin mit kohlensauren Alkalien und der Flavescinverbindungen mit Kohlensäure gehen in rein wässeriger Lösung etwas langsam, rascher dagegen in weingeisthaltiger Lösung und fast momentan in reinem Alkohol vor sich.

Wohl von den meisten anorganischen und organischen Säuren, sicher aber von Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, den Fett- und Harzsäuren werden die Flavescinverbindungen zerlegt und daher die durch solche gelb gefärbte Flüssigkeit entfärbt.

Der directe Uebergang von Farblos in Gelb und umgekehrt (keine Zwischenfarben) und die hieraus resultirende Möglichkeit, auch bei künstlichem Lichte leicht und sicher titriren zu können, sind Vorzüge des Flavescins. Man titrirt mit diesem Indicator stets auf Gelb, man wendet also bei alkalimetrischen Bestimmungen einen Ueberschuss titrirter Säure an, den man mit titrirtem Alkali bis zur eintretenden Gelbfärbung (deren

allmähliches Herannahen leichter zu erkennen ist als das plötzliche und unvermittelte Farbloswerden) wegnimmt.

Um Aetzalkali neben Alkalicarbonat zu bestimmen, fügt man in der Kälte und unter sanftem Rühren zur genügend verdünnten, mit Flavescin versetzten Lösung überschüssige titrirte Säure bis zum Farbloswerden und titrirt mit Alkali auf Gelb zurück, wodurch man Aetzalkali + der Hälfte des als Carbonat vorhandenen Alkalis findet. Alsdann versetzt man weiter mit überschüssiger titrirter Säure, kocht die Kohlensäure aus und titrirt mit Alkali bis zur gelben Färbung zurück. Im letzteren Falle ergiebt sich die Hälfte des vorhandenen Carbonates und hieraus und aus der ersten Titration in bekannter Weise das freie Alkali.

Hat man mittelst Flavescins Carbonat neben Bicarbonat zu bestimmen, so fügt man Säure im Ueberschusse bis zur Farblosigkeit hinzu und titrirt mit Alkali auf Gelb zurück, es ist jetzt gerade die Hälfte des Carbonates unter Bildung von Bicarbonat aus der anderen Hälfte neutralisirt. Wird nun weiter Säure zugesetzt und die Kohlensäure durch Kochen vertrieben, so wird das ursprünglich vorhandene und das aus dem Monocarbonat entstandene Bicarbonat zersetzt und der Ueberschuss von Säure kann mit Alkali zurückgemessen werden.

Lux hat zum Unterschiede von Warder[1]), der fast gleichzeitig, aber später als Lux sich mit der Bestimmung von Alkalicarbonat neben freiem Alkali befasste, auch die Bestimmung von Carbonat neben Bicarbonat mittelst seines Indicators ausgeführt.

10. Fluoresceïn. Ziegelrother, von Krüger[2]) empfohlener Farbstoff, welcher sich in verdünntem Ammoniak zu einer im durchfallenden Lichte röthlichen, im reflectirten Lichte grün fluorescirenden Flüssigkeit löst.

Man wendet das Fluoresceïn zuweilen bei Flüssigkeiten an, deren Färbung den Gebrauch sonstiger Indicatoren erschwert oder unmöglich macht. Man löst einige Körnchen des Farbstoffes in etwas Alkohol und verdünnt stark mit Wasser. Die zu prüfende, mehr oder weniger stark gefärbte Flüssigkeit (wie Gaswasser u. dgl.) wird stark in einem Becherglase (mit etwa 2 l Wasser) verdünnt und in die so erhaltene helle Flüssigkeit so lange von dem Indicator zugesetzt, bis die grüne Fluorescenz deutlich sichtbar ist. Nun setzt man titrirte Säure hinzu, bis beim Herabsehen in das Becherglas von oben die grüne Fluorescenz verschwindet und einer gelblichen Färbung der Flüssigkeit Platz macht.

11. Galleïn. Ein von Déchan[3]) empfohlener, blassbrauner, aus Pyrogallol-Phtaleïn bestehender Farbstoff, welcher durch fixe Alkalien,

---

[1]) Am. chem. Journ. **1881,** 55; Chem. N. **43,** 228.

[2]) Ber. **1876,** 1572.

[3]) Pharm. J. and Trans. **1885,** 849; Chem. Z. **1885,** 715.

Ammoniak, Baryt- und Kalkwasser in Bläulichroth, durch Carbonate in Rosenroth und durch Bicarbonate noch in ein schwaches Rosenroth verwandelt wird. Man verwendet eine alkoholische Lösung des Indicators.

Selbst gegen Phenolphtaleïn neutrale Salze, wie Chlorammonium, essigsaures Ammon, essigsaures, citronensaures, weinsaures Kali, kohlensaure Magnesia etc., zeigen mit Galleïn durch minimale Spuren von freiem oder kohlensaurem Alkali verursachte alkalische Reaction. Auch Morphin, Brucin und Strychnin bewirken Röthung.

Galleïn ist unempfindlich gegen Kohlensäure, hat nach Déchan vor Phenolphtaleïn den Vorzug, auch bei Ammoniak-Bestimmungen und vor Methylorange den Vortheil, auch zur Titration organischer Säuren benutzt werden zu können. Die Empfindlichkeit des Galleïns soll grösser sein als die des Methylorange und Phenolphtaleïns.

Durch die praktische Erfahrung wurde bis jetzt dieses grosse, von Déchan dem neuen Indicator gespendete Lob im Allgemeinen nicht bestätigt.

12. Hämatoxylin (siehe auch S. 138 Blauholztinctur). Der Farbstoff gebende Körper des Blauholzes wird aus mit Sand verriebenem Blauholzextract durch wiederholte Extraction mit wasserhaltigem Aether, Krystallisirenlassen der verdunsteten ätherischen Lösung und wiederholtes Umkrystallisiren hergestellt. Weisse bis gelbliche Krystallnadeln, bei 100 bis 120° (je nach dem Wassergehalt, welcher wechselnd ist, da das Präparat leicht verwittert) schmelzend. In Wasser, Alkohol und Aether leicht und vollständig löslich (Trommsdorff).

13. Indigblauschwefelsäure. Man neutralisirt die Lösung des gewöhnlichen Indigos in rauchender Schwefelsäure mit kohlensaurem Kalk, verdünnt mit 10 Volumen Wasser und filtrirt. Die so erhaltene, blaue Lösung wird durch kohlensaure Alkalien nicht verändert, während Kali- oder Natronlauge dieselbe gelb färben. Zur Bestimmung von freiem Alkali neben Carbonat setzt man der betreffenden Lösung 1—2 Tropfen der Indicatorlösung zu und lässt titrirte Säure zufliessen. Ist das freie Alkali fast ganz neutralisirt, so tritt zunächst eine grüne Färbung auf, die dann in ein reines Blau umschlägt. Wenn man in weissem Gefäss, resp. auf weisser Unterlage titrirt, so ist der Endpunkt nach Engel und Ville[1]), welche diesen Indicator empfehlen, ganz deutlich zu erkennen. Lunge[2]) erhielt dagegen keine genauen Resultate.

14. Lehmann-Petri'scher Farbstoff[3]). Die genannten beiden Chemiker empfehlen den durch Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf

---

[1]) C. r. **100,** 1073.

[2]) Ber. **18,** 3290.

[3]) Arch. Pharm. **23,** 243; Z. anal. Chem. **1888,** 44.

Phenol erhaltenen, im Verhalten dem Lackmus sehr ähnlichen Farbstoff, welcher empfindlicher als Phenolphtaleïn sein soll. Er ist gut zu verwenden bei Alkalien, alkalischen Erden, Mineralsäuren, Oxalsäure, Essigsäure und Ameisensäure. Gegen Kohlensäure ist er ähnlich wie Lackmus empfindlich. Für Ammoniak ist er nicht so gut zu gebrauchen als Lackmus. Er wird durch Säuren roth, durch Alkali wieder blau.

Zu seiner Darstellung werden 5 ccm Phenol unter Abkühlung mit 5 ccm concentrirter Schwefelsäure gemischt und dieser Mischung werden 20 ccm Nitrosylschwefelsäure (durch Lösen von 5 g salpetrigsaurem Kali in 100 g kalter concentrirter Schwefelsäure erhalten) tropfenweise hinzugefügt. Sodann erhitzt man die Farblösung im Wasserbade auf etwa 80° so lange, bis die Schmelze dunkelblauviolett geworden ist und eine herausgenommene Probe, mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Durchsichtigkeit gemischt, nicht mehr das für die Lösung des Liebermann'schen Farbstoffes[1]) in Schwefelsäure charakteristische Absorptionsspectrum liefert, sondern unter Umschlagen der Farbe in reines Blau bei geeigneter Verdünnung ein deutliches Absorptionsband von B $^1/_2$ C bis D $^1/_3$ E zeigt. Nun giesst man das Schwefelsäuregemisch in etwa 2 Liter kaltes Wasser. Der Farbstoff scheidet sich als dunkelvioletter, amorpher Körper aus. Man filtrirt, wäscht bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction aus und trocknet bei 100°. Durch Auflösen in Aether und Abdestilliren des letzteren erhält man den Farbstoff rein und als Indicator geeignet.

Er löst sich leicht in Aceton, Aether, Aethyl-, Methyl- und Amylalkohol mit gelber Farbe, weniger leicht löst er sich in Chloroform, noch schwerer in Benzol und Toluol, gar nicht in Petroleumäther.

15. Mesitylenchinon. Lange, rothe Nadeln, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwieriger löslich. Die gelbe Lösung wird durch Alkali oder alkalisch reagirende Körper tief violettroth gefärbt.

16. α-Naphtolbenzeïn. Ein von Zaloziecki[2]) empfohlener Indicator, der in seinem ganzen chemischen Verhalten an Phenolphtaleïn erinnert, mit der Ausnahme, dass beim Zusatz von Säure zu einem Carbonat der Farbenumschlag bereits eintritt, ehe das saure Salz gebildet ist.

Zu seiner Darstellung werden 2 Molecüle α-Naphtol und 1 Molecül Benzotrichlorid in einem Kolben mit einer entsprechenden Menge Benzol verdünnt, wodurch die Heftigkeit der Reaction, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, stark gemildert wird und man eine grössere Ausbeute eines bedeutend reineren Körpers bekommt, als ohne Anwendung von Benzol. Nach 24 stündigem Stehenlassen wird die Reaction durch Erwärmen auf 30—40° beendigt und Benzol und überschüssiges Benzo-

[1]) Ber. **7**, 1098.
[2]) Chem. Z. **15**, 444.

trichlorid mit Wasserdämpfen abgetrieben. Die Reinigung der Farbstoffmasse geschieht durch Lösen in verdünnter Natronlauge und fractionirtes Fällen mit Salzsäure. Dies wird öfters wiederholt und schliesslich der Farbstoff mit Wasser vollständig ausgewaschen.

Er stellt in diesem Zustande ein rothbraunes Pulver dar. Spuren von Alkalien lösen ihn mit intensiv grüner Farbe, welche durch verdünnte Säure in Rothgelb übergeht. Diese Wirkung übt auch Kohlensäure aus, gegen welche der Indicator äusserst empfindlich ist. Ein mit diesem Indicator grün gefärbter Wollstreifen wird schon beim Liegen an der Luft oder beim Ausspülen mit Brunnenwasser orange.

Man verwendet den Indicator zweckmässig in 1 proc. alkoholischer Lösung. Nach dem Verf. bietet α-Naphtolbenzeïn wegen der im Vergleiche zu den bisher üblichen Indicatoren abweichenden Farbentöne vielleicht für Manche Vortheile, deren Augen für diesen Farbenumschlag besonders empfindlich sind.

17. Nitrophenol. Von Langbeck[1]) empfohlen, bewirkt in alkalischen Flüssigkeiten deutliche Gelbfärbung. (Empfindlichkeit angeblich 1 : 100000.) Ist nur in farblosen oder sehr schwach gefärbten Flüssigkeiten anwendbar.

18. Ein Polysulfid-Indicator wurde in neuester Zeit von Bolton[2]) empfohlen. Der Indicator bildet eine concentrirte Auflösung von Schwefelblumen in einem Alkalisulfid. Die Lösung muss concentrirt sein, um keine zu grosse Menge dieser alkalischen Flüssigkeit dem zu titrirenden Alkali zuzusetzen und doch eine möglichst grosse Menge gelösten Schwefels in die Lösung zu bringen. Für 250 ccm der zu titrirenden Flüssigkeit genügt es schon, wenn man einen Glasstab mit dem Indicator befeuchtet und diesen in die Lösung bringt. Der durch den alkalischen Indicator grösser gewordene Alkaligehalt lässt sich bei Betriebsanalysen vollkommen vernachlässigen; bei wissenschaftlich genauen Analysen kann man von dem Indicator aus einer Tropfflasche jedesmal einen Tropfen zusetzen und den in diesem Tropfen vorhandenen Alkaligehalt besonders ermitteln. Man erhitzt die mit dem Indicator versetzte Flüssigkeit zweckmässig in einem Erlenmeyer'schen Kolben zum Sieden und lässt die Säure unter starkem Schwenken der Titrirgefässe hinzufliessen. So lange die Lösung noch alkalisch ist, löst sich der sich etwa ausscheidende Schwefel beim Umrühren oder Umschwenken sofort wieder auf; beim geringsten Ueberschuss an Säure jedoch scheidet sich der Schwefel sogleich aus und die Flüssigkeit wird milchig trübe.

Dieser natürlich nur auf das Titriren alkalischer Flüssigkeiten beschränkte

---

[1]) Chem. N. **43,** 161; Z. anal. Chem. **1882,** 100.

[1]) Z. angew. Chem. **1891,** 492.

Polysulfid-Indicator ist hauptsächlich für die in den Händen der Titrirjungen liegende tägliche titrimetrische Betriebscontrole bestimmt.

19. Tropäolin 00. Nebst dem Tropäolin 000 von Witt entdeckt und von v. Miller[1]) empfohlen. Man stellt sich eine Lösung von 0,5 g des Indicators pro 1 Liter Wasser oder eine kalt gesättigte alkoholische Lösung desselben her und fügt zu 50 ccm Wasser 2 ccm der wässerigen oder einige Tropfen der alkoholischen Tropäolinlösung. Die hierdurch entstehende hellgelbe Flüssigkeit färbt sich durch verdünnte Mineralsäure (auch Oxalsäure und einige andere organische Säuren) gelbroth und bei grösserem Säureüberschuss roth. Durch Alkali geht die rothe Farbe wieder in Gelb über. Freie Kohlensäure und saure kohlensaure Salze sind ohne Einwirkung.

Dieser in seinen Eigenschaften dem Methylorange ähnliche Indicator wird nicht selten unter dem Namen des letzteren in den Handel gebracht.

20. Tropäolin 000 wird umgekehrt durch Alkalien roth. Man bereitet sich eine kalt gesättigte wässerige Lösung und setzt hiervon einen Tropfen der zu titrirenden sauren Flüssigkeit hinzu, wodurch eine kaum merkliche Gelbfärbung eintritt, welche durch freies Alkali deutlich und scharf in Roth umschlägt. Ammonsalze stören nicht, wohl aber Kohlensäure.

C. Technisch-wichtige Indicatoren-Papiere.

1. Lackmuspapier. Zur Bereitung desselben im Grossen für die täglichen Betriebsanalysen benutzt man die nach S. 113 hergestellte Lackmustinctur. Wesentlich ist ausser der Anwendung dieser durch Schwefelsäurezusatz empfindlich gemachten Tinctur die Wahl eines geeigneten Papieres. Filtrirpapier oder sonstiges „fliessendes“ Papier darf für Lackmuspapier, das den höchsten Grad der Empfindlichkeit besitzen soll, nicht benutzt werden. Am geeignetsten ist weisses, gutes Briefpapier. Man legt dasselbe in Form halber Bogen in die in einer Porzellanschale befindliche Tinctur, wobei man durch Umwenden der Bogen Sorge trägt, dass beide Seiten des Papieres gleichmässig mit dem Farbstoffe durchtränkt werden. Alsdann nimmt man die Bogen nach einiger Zeit heraus, lässt sie abtropfen und hängt das Papier auf in einem von chemischen Einwirkungen (Ammoniak u. s. w.!) vollkommen freien Zimmer gespannte Bindfäden zum Trocknen.

Man erhält auf diese Weise ein äusserst empfindliches neutrales Lackmuspapier, welches ebenso gut zur Prüfung auf Säuren als auf Basen geeignet ist und welches man in Form der halben Briefbogen in geeigneten, dicht verschlossenen Couverts aufhebt. Für den Gebrauch schneidet man

[1]) Ber. **11**, 460; Z. anal. Chem. **17**, 474.

es in passende Streifen, welche man in absolut dicht schliessenden kleinen hölzernen Schiebkästchen aufbewahren muss. Diese Vorsicht ist in Fabriken mit ihrem stets vorhandenen feinen Staub oder mit den in der Luft in geringen Mengen befindlichen alkalischen oder sauren Gasen ganz unerlässlich, andernfalls würde sich das Papier in sehr kurzer Zeit roth oder blau färben, resp. mit sehr fein zertheiltem, chemisch meist nicht indifferentem Staub bedecken, welcher seine störende Wirkung beim Benetzen des Papieres mit Flüssigkeit äussert.

Betont sei hier nochmals, dass nur ein auf diese Weise, d. h. mit empfindlicher Tinctur und tadellosem Papier bereitetes Lackmuspapier wirklich empfindlich ist. Die aus der Tinctur feucht herausgezogenen Briefbogen müssen eher roth, als violett gefärbt erscheinen. Sie nehmen beim Trocknen trotzdem die gewünschte hellröthliche, fast fleischfarbene Nüance mit vorwaltendem röthlichen Farbenton an, während im feuchten Zustande violettes Papier beim Trocknen viel zu blau wird. Man überzeugt sich durch vorheriges Probetrocknen eines Bogens von der richtigen Beschaffenheit der Lackmustinctur.

Wie schon gesagt, macht derartig hergestelltes neutrales Lackmuspapier die gesonderte Anwendung von blauem und rothem Lackmuspapier ganz überflüssig, da es ebenso gut für beide Zwecke zu gebrauchen ist bei ausserordentlicher Empfindlichkeit in beiden Fällen. Wer etwa den Gebrauch von Briefpapier statt Filtrirpapieres als Luxus betrachten sollte, wird eines Besseren belehrt sein, wenn er ein einziges Mal beide Art Papiere mit einander hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit verglichen hat. Beim Aufstreichen einer zu prüfenden Flüssigkeit mit einem gewöhnlichen Glasstabe entsteht auf Lackmus-Filtrirpapier ein etwa 15 mm breites Band durch Ausfliessen der aufgestrichenen Flüssigkeit, während auf Lackmus-Briefpapier in demselben Falle nur ein etwa 3 mm breiter, nicht ausfliessender Streifen sich bildet, die Reaction bleibt also auf den fünften Theil des Flächenraumes beschränkt und muss desshalb auch viel schärfer sichtbar sein. Zugleich aber kann man schmälere Papierstreifen anwenden und wird überhaupt der Verbrauch an denselben wesentlich beschränkt sein, da man weit weniger in Zweifel über eine statthabende (schwach saure oder schwach alkalische) Reaction geräth als bei Anwendung von mit Lackmus getränktem Filtrirpapier.

2. Curcumapapier. Der gepulverte Farbstoff der Wurzel wird mit kaltem Weingeist ausgezogen und die erhaltene Tinctur in einen flachen Teller gegossen. Man schneidet nun vollkommen weisses, nicht zu dünnes Filtrirpapier von lockerer Consistenz in schmale Streifen, zieht letztere durch die Lösung, lässt abtropfen und in einem dunklen Zimmer auf gespannten Bindfäden trocknen. Man bewahrt die trockenen gelben Streifen vor Licht geschützt auf.

Da die Curcumawurzel zwei gelbe Farbstoffe, einen in Wasser löslichen, gegen Alkalien unempfindlichen und einen in Weingeist löslichen, sehr empfindlichen enthält, so wird das Curcumapapier weit empfindlicher, wenn man die in viel Wasser eingeweichten Wurzelknollen so lange mit Wasser auszieht, als dieses noch gefärbt wird, alsdann (möglichst bei Abschluss directen Sonnenlichtes) trocknet und nun mit Weingeist extrahirt.

Curcumapapier wird ausser den bekannten qualitativen Prüfungen auf die Hydrate der Alkalien und alkalischen Erden sowie auf Borsäure namentlich bei der titrimetrischen Luftanalyse nach Pettenkofer zum Constatiren des Verschwindens der alkalischen Reaction angewendet. Zur eigentlichen Alkalimetrie eignet es sich nicht, da seine Farbenübergänge (durch Alkali braungelb, durch Säuren lichtgelb) nicht scharf genug sind.

Thomson[1]) benutzt ausser dem gewöhnlichen gelben Curcumapapier ein rothbraunes, das durch Tränken von Filtrirpapier mit einer durch Natronlauge alkalisch gemachten, alkoholischen Curcumalösung hergestellt wird. Dies Papier sieht nach dem Trocknen lichtrothbraun aus und wird durch Befeuchten mit reinem Wasser oder einer neutralen oder alkalischen Lösung intensiver gefärbt. (Diese Steigerung der Farbenintensität ist ebenso charakteristisch wie ein Farbenumschlag sein würde.) Taucht man es zum Theil in eine sehr verdünnte Säure, so erscheint der eingetauchte Theil gelb, darüber befindet sich ein durch aufgesogenes Wasser dunkler gefärbter Streifen. Besonders geeignet ist dies braunrothe Curcumapapier zur Prüfung von Alkohol auf einen schwachen Säuregehalt.

Das gelbe Curcumapapier erweist sich nach Thomson (l. c.) bei der Titrirung der organischen Säuren (Citronensäure, Essigsäure, Weinsteinsäure, Oxalsäure, Milchsäure und Bernsteinsäure) mit fixen Alkalien als sehr werthvoll und übertrifft in dieser Beziehung gemeinschaftlich mit Phenolphtaleïn alle anderen Indicatoren. Liegen dunkel gefärbte Lösungen dieser organischen Säuren vor, so lässt sich Curcumapapier überhaupt nur allein verwenden.

Zur Titrirung freier Fettsäuren (im engeren Sinne) respective zur Ermittelung der Verseifungszahl von Oelen u. s. w. eignet sich das Curcumapapier nicht, da sowohl die Endreaction nicht ganz scharf ist, als auch die Seifen gegen Curcuma deutlich alkalisch reagiren. Dies kann also hierbei das Phenolphtaleïn nicht ersetzen.

Bei der Titrirung von Alkalicarbonaten, Alkalisulfiden, Sulfiten und Phosphaten der Alkalimetalle verhält sich Curcumapapier gerade so wie Phenolphtaleïn (S. 126), zeigt aber im Gegensatze zu diesem hierbei durchaus unsichere Endreactionen.

---

[1]) J. Soc. Chem. Ind. **6**, 175; Z. anal. Chem. **1888**, 54.

Gleich dem Phenolphtaleïn ist Curcumapapier ungeeignet zur Bestimmung von Ammoniak (nur etwa 97 Proc. werden gefunden), von kieselsaurem Natron und von Borax (von ersterem lassen sich etwa 90 Proc., von letzterem etwa 50 Proc. des gesammten Natrons mit Curcuma ermitteln).

3. Lackmoidpapier. Dasselbe wurde als blaues und rothes Papier von Thomson[1]) und Förster[2]) empfohlen. Letzterer setzt zur Herstellung von blauem Lackmoidpapier zu einer alkoholischen Lösung von reinem Lackmoid soviel verdünnte Schwefelsäure, bis weisses Filtrirpapier hierdurch nicht mehr blau, sondern roth gefärbt wird. Hat man nicht zuviel Säure zugesetzt, so wird das Papier beim Trocknen blau. Die Concentration der Farbstofflösung wählt man so, dass damit getränktes Filtrirpapier nach dem Trocknen eine vergissmeinnichtblaue Farbe besitzt.

Um rothes Lackmoidpapier herzustellen, tränkt man zweckmässig das zu färbende Filtrirpapier vorher mit sehr verdünnter Schwefelsäure und trocknet es vor seiner Verwendung, da unpräparirtes Papier sich sehr hartnäckig gegen die Beibehaltung der rothen Farbe beim Trocknen zeigt. Die Farbstofflösung macht man so stark sauer, dass damit probeweise gefärbtes Filtrirpapier nach mehrstündigem Trocknen rosenroth erscheint, ohne jedoch diejenige Grenze zu überschreiten, welche einzuhalten ist, um die Empfindlichkeit des Papieres nicht zu beeinträchtigen.

Die Neigung des rothen Lackmoidpapieres, wenn richtig hergestellt, die blaue Farbe wieder anzunehmen, ist ausserordentlich gross. Deutlich roth gefärbtes Lackmoidpapier wird beim offenen Liegen an der Luft leicht wieder blau, so dass es in gut schliessenden Gläsern aufbewahrt werden muss. Auch durch die Feuchtigkeit der Hand wird es gebläut, während blaues Lackmuspapier dadurch geröthet wird. Die Färbekraft des reinen Lackmoids in Bezug auf Filtrirpapier ist etwa viermal so gross als diejenige des reinen Lackmusfarbstoffes.

Blaues Lackmoidpapier besitzt gegenüber dem blauen Lackmuspapier den Vorzug, auch bei Gas- und Lampenlicht eine rein blaue Färbung zu haben, während letzteres violett erscheint. Der Lackmoidfarbstoff haftet im Gegensatze zu Lackmus sehr fest an dem Papier.

Blaues gewöhnliches und mit reinem Farbstoff hergestelltes Lackmuspapier steht dem blauen Lackmoidpapier an Empfindlichkeit wenig nach; dagegen wird rothes Lackmuspapier von rothem Lackmoidpapier an Empfindlichkeit bei Weitem übertroffen. Zwar wird die Rothfärbung bei blauem Lackmoidpapier schon durch geringere Mengen von Säure bewirkt,

---

[1]) Chem. News **52,** 18.

[2]) Z. angew. Chem. **1890,** 165.

dieselbe ist aber bei Lackmuspapier schöner und heller, während bei rothem Lackmoidpapier nicht nur der Umschlag schärfer, sondern auch die Blaufärbung schöner ist. Dieser Umstand erklärt sich aus dem Bestreben des Lackmusfarbstoffes, sich zu röthen, sowie des Lackmoids, sich zu bläuen.

Förster (l. c.) schlägt vor, zur Ermittelung der Natur von sehr schwachen Reactionen in Flüssigkeiten mit reinem Farbstoff gefärbtes blaues Lackmuspapier und rothes Lackmoidpapier zu benutzen. Kommt es aber nicht sowohl auf die Schnelligkeit als die Sicherheit der Ermittelung der Reaction an, so ist unter allen Umständen Lackmoidpapier vorzuziehen, da es den Farbstoff bei längerer Berührung mit Wasser nicht so leicht loslässt wie Lackmuspapier.

Die schon erwähnte Eigenschaft des Lackmoides, fest auf dem Papier zu haften, ist namentlich bei der Titrirung stark gefärbter Flüssigkeiten von Werth. Zum Titriren in der Kälte ist das Lackmoidpapier sehr geeignet; das rothe zeigt, selbst wenn die Flüssigkeit am Ende des Titrirens ganz mit Kohlensäure gesättigt ist, noch die letzten Spuren des Alkalis an, während das blaue Papier, so lange noch etwas Alkali vorhanden ist, durch die freie Kohlensäure nur ganz schwach geröthet wird, und auch diese Färbung verschwindet schon innerhalb einiger Secunden, wenn man das Papier der Luft aussetzt. Man erhält auf diese Art ganz scharfe Resultate.

Schwefel-Natrium, -Kalium und -Ammonium lassen sich mit Lackmoidpapier ganz scharf titriren, während Lackmoidlösung durch den sich entwickelnden Schwefelwasserstoff entfärbt wird (S. 131).

Die Prüfung auf neutrales Chromat sowie auf freie Chromsäure in Bichromaten mittelst Lackmoidpapieres (Lackmuspapier ist hierzu nicht geeignet) wurde bereits S. 131 besprochen.

Mit Lackmoidpapier (nicht aber mit Lackmoidtinctur) kann man Alkalisulfite (am besten ist hierzu bekanntlich Methylorange!) titriren. Ebenso lassen sich Alkalicarbonate zwar mit Lackmoidpapier, nicht aber mit Lackmoidtinctur titriren. Auch hier ist selbstverständlich Methylorange der richtige Indicator.

Es wurde ferner bereits S. 131 bemerkt, dass Lackmoidpapier sich gut (eher noch besser als die Tinctur) zur Bestimmung der Basis in den Boraten der Alkalien und alkalischen Erden und in den Alkalisilicaten eignet. Endlich lässt sich auch in arsenigsauren Alkalien die ganze Menge des vorhandenen Alkalis mit Lackmoidpapier (ebenso wie mit Tinctur) sehr scharf titriren, da arsenige Säure neutral auf Lackmoid reagirt.

D. Technisch weniger wichtige Indicatoren-Papiere.

In diesen Abschnitt seien auch der Einfachheit halber einige Papiere gereiht, die zwar nicht „Indicatoren-Papiere“ im strengen Sinne des Wortes (d. h. für titrimetrische Bestimmungen), sondern Reagenspapiere für qualitative Prüfungen auf das Vorhandensein gewisser Stoffe sind.

1. Alkannapapier. Man bereitet sich einen Extract der Alkannawurzel mit absolutem Alkohol und tränkt in der rothen, mässig concentrirten Lösung Streifen schwedischen Filtrirpapieres, welche man in wohlverschlossenen Gläsern aufbewahren muss. Durch geringe Spuren von Ammoniak wird das Papier grün gefärbt.

2. Benzopurpurinpapier. Die mit Säure violett gemachte Lösung von Benzopurpurin *B* (S. 136) giebt ein ausserordentlich empfindliches Reagenspapier auf freies Ammoniak. Schon die geringsten Spuren des letzteren in der Luft verwandeln die blauviolette Farbe des Papieres beim Trocknen wieder in Roth.

3. Bleipapier wird in allgemeiner bekannter Weise mittelst einer 10proc. Lösung von Bleiacetat an absolut schwefelwasserstofffreiem Orte hergestellt und aufbewahrt.

4. Böttger's Reagenspapier wird durch Tränken von Streifen weissen Filtrirpapieres mit einer neutralen Goldchloridlösung erhalten. Färbt sich durch Ozon violett.

5. Congopapier. (Vgl. Congoroth S. 139.) Man wendet rothes und blaues Congopapier an. Zur Bereitung des ersteren färbt man in eine kochende, stark verdünnte Lösung des Congorothes eingetragene Papierstreifen darin aus. Auf gleiche Weise stellt man sich das blaue Papier her. Letzteres ist empfindlicher als das rothe, zeigt aber Neigung, roth zu werden.

Das blaue Congopapier wird geröthet durch Anilin und Alkaloide. Das rothe Papier dient nach Herzberg, wie schon S. 139 erwähnt, zur Prüfung des Papieres auf freie Säure.

Ein Vorzug des Congopapieres ist das feste Haften des Farbstoffes auf dem Papier. Jacobsen[1]) geht aber viel zu weit, wenn er dasselbe als entschieden besser als Lackmuspapier und geradezu als das alleinige Reagenspapier der Zukunft bezeichnet. Vulpius[2]) tritt dieser Ueberschätzung entgegen und zeigt, dass Congopapier beispielsweise nicht im Stande ist, bei der Prüfung des Aethers und des Spiritus aetheris nitrosi das Lackmuspapier zu ersetzen.

---

[1]) Industrie-Blätter durch Pharm. Centr. **8**, 293.

[2]) Z. allg. Oest. Apoth.-Ver. **1887**, 18; Pharm. Centr. **8**, 525.

6. Gujakkupfersulfatpapier. Mit der Lösung von 1 Th. Gujakharz in 100 Th. Alkohol tränkt man Streifen schwedischen Filtrirpapieres und zieht sie nach dem Trocknen durch eine Kupfersulfatlösung, die 1 : 2000 verdünnt ist. Das Papier wird blau durch geringe Spuren Blausäure. (Bekanntlich dient eine 1proc. Lösung des Gujakharzes in 60proc. Alkohol als Gujaktinctur zur Erkennung des Blutes, des Ozons und Wasserstoffsuperoxydes, der Blausäure und Chromsäure.)

7. Hämatoxylinpapier (siehe auch S. 138 und 143). Das zur Aufnahme des Farbstoffes bestimmte Papier wird zuvor mit Salzsäure und destillirtem Wasser von den geringen Mengen kohlensauren Kalkes befreit, welche bei der Empfindlichkeit des Farbstoffes ein Blaufärben des Papieres verursachen würden. Hämatoxylinpapier ist ein sehr empfindliches Reagens auf Ammoniak. Es muss wegen seiner Empfindlichkeit durchaus unter Luftabschluss aufgehoben werden.

8. Irispapier wurde neuerdings von Greenawalt[1]) als Reagenspapier für Alkalimetrie und Acidimetrie empfohlen. Dasselbe wird hergestellt durch Tränken von Filtrirpapier mit dem heiss bereiteten wässerigen Auszug von Iris versicolor. Es zeigt im neutralen Zustande eine blaue Färbung und wird durch Säuren roth, durch Alkalien grün gefärbt.

9. Jodkaliumstärkepapier. Man tränkt Streifen weissen Filtrirpapieres mit einer mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung versetzten Stärkelösung. Die getrockneten Streifen müssen sorgfältig unter Luftabschluss aufbewahrt werden. Dient (ebenso wie die Lösung) zum Nachweis oxydirender Substanzen (Chlor, salpetrige Säure etc.) (Jodzinkstärkelösung siehe S. 170).

10. Kobaltpapier. Filtrirpapier wird mit fast neutraler Kobaltchlorürlösung (in 100 ccm etwa 0,3 g CoO enthaltend) getränkt und getrocknet. Indicator für die Zinkbestimmung mittelst Natriumsulfides.

11. Palladiumchlorürpapier, erhalten durch Tränken von Filtrirpapier mit einer Lösung von Palladiumchlorür oder Natriumpalladiumchlorür. Reagens für Kohlenoxyd und Leuchtgas.

12. Phenolphtaleïnpapier (siehe Phenolphtaleïn S. 123). Von der Eigenschaft dieses Papieres, seine durch einen Tropfen verdünntes Kalkwasser hervorgerufene Röthung an der Luft desto rascher zu verlieren, je grösser der Kohlensäuregehalt derselben ist, hat Schäffer Gebrauch gemacht zur annähernden Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft in Fabrikräumen, Schulzimmern, Krankensälen etc. Man muss für diesen Zweck ein besonders geeignetes Papier (weisses englisches Saugpapier erster Qualität) anwenden.

---

[1]) Am. Journ. Pharm. **1888,** 955, durch Chem. Z. Rep. **13,** 15. Vergl. hierzu auch Z. anal. Chem. **1876,** 447.

13. Thalliumoxydulpapier. Man versetzt Thalliumsulfatlösung mit der zur Fällung der Schwefelsäure nothwendigen Menge Barytwasser und tränkt mit der filtrirten Lösung Streifen weissen, ungeleimten Papieres und trocknet bei 100°. Färbt sich durch Ozon unter Bildung von Thalliumoxyd braun.

14. Ultramarinpapier. Ultramarin wird mit Wasser ausgewaschen, mit Carragheenschleim (erhalten durch Abkochung von 1 Th. Carragheen mit 30—40 Th. Wasser) angerührt und die flüssige Masse mittelst breiten Haarpinsels auf ungeleimtes Papier gleichmässig aufgetragen. Das Papier wird durch freie Säure (im Alaun, Aluminiumsulfat u. dgl.) entfärbt.

Verwiesen kann hier nur werden auf eine ganze Reihe anderer Papiere, wie Brasilin-, Carmin-, Chrysoidin-, Dahlia-, Diazo-, Eiweiss-, Georginen-, Gries'sches Reagens-, Heidelbeer-, Rheum-, Tropäolinpapier etc.

Alle diese verschiedenartigen Papiere werden in bester Beschaffenheit von der chemischen Fabrik Dr. Th. Schuchardt in Görlitz geliefert.

II. Die in der Technik gebräuchlichsten Lösungen von bestimmtem Titer oder bestimmter Concentration.

Allgemeines.

Winkler[1]) hat mit Recht darauf aufmerksam gemacht, dass es inconsequent ist, dem titrimetrischen System die veraltete dualistische Auffassung von der Constitution der Verbindungen und die Aequivalentenlehre zu Grunde zu legen, dass es vielmehr das Richtige ist, von der unitären Auffassung und Schreibweise und dem Moleculargewicht des Wasserstoffes als Einheit auszugehen. Man hätte demnach bei der Darstellung von je 1 l Normallösung in Grammen abzuwägen:

1	Mol.	(98·0 g)	H_2SO_4,	entsprechend	2	At.	H
2	-	(126·0 -)	HNO_3	-	2	-	H
1	-	(94·0 -)	K_2O	-	2	-	K
2	-	(112·0 -)	KOH	-	2	-	K
1	-	(106·0 -)	Na_2CO_3	-	2	-	Na
2	-	(168·0 -)	$NaHCO_3$	-	2	-	Na

u. s. w.

Wenn wir im Folgenden dieses neue Winkler'sche System nicht berücksichtigen, sondern das alte, so geschieht es lediglich aus dem praktischen Grunde, weil letzteres in der Technik fast ausschliesslich noch verbreitet ist. Es scheint uns desshalb angezeigt, abzuwarten, bis eine grosse Mehrheit von Chemikern, etwa der Verein Deutscher Chemiker für ange-

[1]) Die Maassanalyse. Freiberg 1883.

wandte Chemie, das Winkler'sche System officiell adoptirt, resp. zur allgemeinen Annahme empfohlen hat.

Sehr häufig nimmt man von der Herstellung eigentlicher Normallösungen, d. h. solcher Lösungen, welche genau ihr Aequivalentgewicht in Grammen pro 1 l enthalten, Abstand und begnügt sich mit titrirten Lösungen beliebiger Gewichtsmengen Substanz.

Die titrirten Lösungen, welche für die tägliche Controle bestimmt sind, werden stets in grösseren Mengen hergestellt und in grossen Flaschen von mehreren Litern Inhalt oder in den bekannten Schwefelsäureballons von 25—50 l Inhalt oder in mit Blei ausgefütterten, grossen, mit Ausflusshahn versehenen Holzreservoirs aufbewahrt. Letztere beiden Aufbewahrungsarten finden hauptsächlich für die titrirte Salz- oder Schwefelsäure, — die weitaus am häufigsten gebrauchten aller Lösungen — Anwendung.

Erwähnt sei hier noch, dass zur grösseren Bequemlichkeit der Titrirenden auch häufig das mit dem betreffenden Indicator bereits gefärbte Wasser in mit Blei ausgekleideten Holzkästen aufbewahrt und von da mittelst eines Ausflusshahnes entnommen wird.

1. Titrirte Schwefelsäure.

a) Die Herstellung der gewöhnlichen „Fabriksäure".

Man kann zur Bereitung dieser Säure, welche für die überaus häufigen täglichen Titrationen der chemischen Fabriken — soweit sie nicht sich der titrirten Salzsäure[1]) bedienen — die Concentration so wählen, dass eine Normal-Lösung resultirt, von welcher 1 ccm genau 0,053 g kohlensaurem Natron entspricht. Viel bequemer aber ist es (für Titrationen von Soda), eine Säure herzustellen, von welcher 100 ccm genau 10 g kohlensaurem Natron entsprechen. Man löst alsdann bei Ermittelung der Sodatiter 5 g Soda auf und findet durch einfache Multiplication der hierfür verbrauchten Cubikcentimeter Säure mit 2 den Titer der Soda.

Angenommen nun, man wolle ca. 50 l dieser Säure darstellen, so vermische man 50 l destillirtes Wasser[2]) mit 2877 ccm conc. Schwefelsäure

[1]) Die oft gehörte Behauptung, dass man den Titer von Schwefelsäure nicht so scharf stellen könne, als den durch Chlorsilberbestimmungen controlirbaren von Salzsäure, ist nicht richtig. Wie jeder, der sich mit derartigen Operationen viel beschäftigt hat, zugestehen wird, giebt es überhaupt keine genauere Titerstellung für beide Säuren, als die mit reinem kohlensauren Natron und mit Methylorange als Indicator (unter gleichzeitiger Anwendung von Lackmuspapier als Endindicator — siehe S. 121). Dagegen hat allerdings die titrirte Salzsäure Vorzug einer etwas grösseren Verwendbarkeit.

[2]) Derartig grössere Mengen destillirten Wassers werden in Fabriken sehr leicht von im Laboratorium aufgestellten Dampfcondensationsvorrichtungen geliefert.

des Handels (von ca. 1,82 spec. Gew.) und prüfe die gut durchgemischte Flüssigkeit so lange mit je 5 g reinem kohlensauren Natron, bis hierfür genau 50 ccm Säure verbraucht werden.

Hat man statt 50 ccm Säure weniger, z. B. nur 49,8 ccm gebraucht, so müssen 50 l der Säure mit $0{,}2 \times 1000 = 200$ ccm Wasser noch verdünnt werden. Hat man umgekehrt mehr (z. B. 50,2 ccm verbraucht), so multiplicirt man die angewendeten 2877 ccm Säure mit $\frac{50{,}2}{50}$. Dies giebt 2888,5 ccm, welche man statt der 2877 ccm hätte anwenden sollen. Folglich hat man noch $2888{,}5 - 2877 = 11{,}5$ ccm conc. Schwefelsäure der Flüssigkeit hinzuzusetzen. Man prüft nach dem erneuten Zusatz von Wasser, resp. Säure von Neuem mit 5 g kohlensaurem Natron, bis hierfür genau 50 ccm Säure verbraucht werden.

Die Herstellung der titrirten Schwefelsäure nach dieser Methode bietet bei einiger Uebung keinerlei Schwierigkeiten. Die Herstellung ist Sache des ältesten Laboratoriumstitrirjungen, welcher in dieser Operation — einschliesslich der Berechnungen der noch nöthigen Zusätze an Wasser, resp. Säure — nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung vollkommen bewandert zu sein pflegt. Selbstverständlich bleibt es trotzdem Pflicht des Chemikers, von Zeit zu Zeit die Richtigkeit der Lösungen zu controliren.

b) Die Darstellung von $^1/_2$ Normalschwefelsäure[1]).

Man verdünnt ca. 30 g concentrirte reine Schwefelsäure mit Wasser zu 1 l, lässt die Flüssigkeit auf $17^1/_2{}^0$ C. erkalten und stellt den Titer folgendermaassen fest:

20 ccm der Schwefelsäure lässt man in eine Porzellanschale fliessen, fügt einige Tropfen Corallin- oder Cochenillelösung hinzu und titrirt mit einer kohlensäurefreien Natronlauge, welche im Liter ungefähr 20 g Natronhydrat enthält; die verbrauchten ccm dieser Natronlauge werden notirt. Man pipettirt jetzt 50 ccm einer titrirten Lösung von kohlensaurem Natron (siehe unten) in ein Kochfläschchen, färbt mit Corallin und setzt eine abgemessene überschüssige Menge (etwa 30 ccm) der zu bestimmenden Schwefelsäure hinzu, erhitzt zum Kochen und titrirt mit der vorhin angewendeten Natronlauge bis zur Rothfärbung.

Nachdem durch mehrmalige Wiederholung des Versuches die Resultate sichergestellt sind, geschieht die Berechnung des Schwefelsäuretiters nach folgendem

Beispiel: Angenommen, man habe 21,4 ccm Natronlauge zur Sättigung von 20 ccm Schwefelsäure verbraucht, es seien ferner den 50 ccm der titrirten Lösung von kohlensaurem Natron 30 ccm Schwefelsäure zu-

[1]) P. Wagner, Lehrbuch der Düngerfabr. 1877, 173.

gesetzt und zum Rücktitriren der überschüssigen Schwefelsäure 9 ccm Natronlauge verbraucht, so entsprechen diese 9 ccm Natronlauge:

$$21{,}4 : 20 = 9 : x,\ x = 8{,}41$$

8,41 ccm Schwefelsäure, welche von den 30 ccm Säure in Abzug zu bringen sind.

50 ccm der titrirten kohlensauren Natronlösung sind mithin durch

$$30 \text{ minus } 8{,}41 = 21{,}59$$

21,59 ccm Schwefelsäure gesättigt worden. Angenommen, in 50 ccm der titrirten kohlensauren Natronlösung seien 0,650 g Na_2CO_3 enthalten, so berechnen sich daraus

$$106 : 80 = 0{,}65 : x,\ x = 0{,}4906$$

0,4906 g SO_3, welche in 21,59 ccm der Schwefelsäure enthalten sind. Um nun die Schwefelsäure auf $^1/_2$ Normalsäure (welche in 20 ccm = 0,400 g SO_3 enthält) zu bringen, sind je 21,59 ccm derselben auf

$$0{,}40 : 20 = 0{,}4906 : x,\ x = 24{,}53$$

24,53 ccm mit Wasser zu verdünnen, oder man hat auf 1 l der Säure 136,2 ccm Wasser hinzuzufügen.

Mit der nach dieser Rechnung verdünnten Säure wird eine abermalige Titration in oben beschriebener Weise vorgenommen, eventuell durch Wasser und Säurezusatz der Titer der Schwefelsäure so gestellt, dass 20 ccm genau 0,400 g SO_3 enthalten.

2. Normal-Salzsäure.

Dieselbe ist gemäss einer in Herausgabe des bekannten Lunge'schen Taschenbuches[1]) zum Ausdruck gelangenden analytischen Convention deutscher Soda- und Potaschefabrikanten in den meisten bezüglichen deutschen Fabriken an Stelle der Schwefelsäure eingeführt.

Lunge giebt zu ihrer Herstellung in dem erwähnten Taschenbuche (S. 176) folgende Vorschrift:

Man verdünnt zunächst reine Salzsäure auf ca. 1,020 spec. Gewicht, so dass man eine Säure erhält, welche etwas über die Normalstärke (36,5 g HCl pro Liter) enthält. Diese füllt man in eine Bürette und titrirt damit eine frisch geglühte Probe chemisch reiner Soda vom Gewichte w, wozu man x ccm Säure braucht.

Wenn die Säure wirklich normal wäre, so müsste $x = \frac{w}{0{,}053}$ sein, was aber kaum eintreffen wird; vermuthlich wird man weniger Säure

[1]) Taschenbuch für die Soda-, Potasche und Ammoniakfabrikation. Berlin 1883. J. Springer.

brauchen. Man berechnet nun nach der obigen Formel, wie viel Cubikcentimeter wirkliche Normalsäure gebraucht werden sollten; diese Zahl y ist also $= \frac{w}{0{,}053}$ und x wird kleiner als y sein. Um nun zu erfahren, wie stark man die interimistische Säure verdünnen muss, damit sie normal wird, setzen wir $u = \frac{1000\,x}{y}$. u ist dann die Zahl der Cubikcentimeter der interimistischen Säure, welche man in den Mischcylinder einfüllt und durch Zusatz von reinem Wasser auf 1000 ccm bringt.

Wenn man brauchbare Normalnatronlauge vorräthig hat, kann man diese dazu benutzen, um durch eine völlig analoge Methode die interimistische Säure zu untersuchen und auf Normalsäure zu bringen.

Die fertig gemischte Normalsäure muss nun aber jedenfalls durch Titriren neuer Proben von geglühter reiner Soda darauf untersucht werden, ob sie völlig richtig, also $x = y$ ist. Sehr wünschbar ist noch eine weitere Controle durch Bestimmung des Chlorgehaltes mittelst Silbernitrat. 10 ccm der Säure (= 0,365 HCl) sollen 1,435 g Ag Cl ergeben.

3. Normalsalpetersäure

wird in der Technik zuweilen für gewisse Zwecke angewendet. So kann man beispielsweise den Gehalt an kohlensaurem Kalk im Kalkstein u. dgl. sehr rasch ermitteln, wenn man die gepulverte Substanz in Wasser zertheilt, mit gemessener Normalsalpetersäure (oder Normalsalzsäure) versetzt, filtrirt und mit einer titrirten Sodalösung zurücktitrirt. Allerdings setzt dies — ebenso wie beim Gebrauche des Scheibler'schen Apparates für denselben Zweck — voraus, dass der Magnesiagehalt des Kalksteins ein so geringer ist, dass er als Kalk verrechnet werden kann.

4. Normal-Oxalsäure.

Man löst 63,0 g reine, nicht verwitterte, krystallisirte Oxalsäure zu 1 l Wasser und prüft den Titer mit Normalnatronlauge. Die Lösung muss vor Licht geschützt aufbewahrt werden, ist aber auch bei Lichtabschluss nicht vollkommen haltbar. Man wendet sie an zur Bestimmung von Kalk und (namentlich früher, wo die S. 125 beschriebene „Phenolphtaleïn-Methode“ noch nicht bekannt war) zur Bestimmung von ätzendem neben kohlensaurem Alkali. Methylorange ist bei Oxalsäure bekanntlich nicht anwendbar (S. 122).

Hat man Grund, seiner Oxalsäure nicht vollkommen zu trauen, so ist es immer besser, vorher eine Reinigung durch Umkrystallisiren vorzunehmen, wobei man sich an die Vorschrift von Winkler[1]) zweckmässig hält.

[1]) Winkler, die Maassanalyse. Freiberg 1883 S. 29.

Man löst reinste Oxalsäure des Handels in einer unzureichenden Menge lauwarmen Wassers, filtrirt und concentrirt das Filtrat durch Abdampfung soweit, dass beim Erkalten ein reicher Krystallanschuss entstehen würde. Statt aber die Krystallisation sich ungestört vollziehen zu lassen, setzt man die Schale, welche die heiss gesättigte Oxalsäurelösung enthält, in kaltes Wasser und bringt ihren Inhalt unter unausgesetztem Umrühren zur raschen Abkühlung.

Die Oxalsäure scheidet sich dann als feines, weisses Krystallmehl ab, welches man auf einem Glastrichter sammelt und nach dem Absaugen der Mutterlauge auf einer Lage Filtrirpapier der freiwilligen Abtrocknung bei Zimmertemperatur überlässt, bis es von einem Papierblatt glatt abrollt. Das erhaltene, schimmernde Pulver wird dann gehörig gemengt und in einem dichtverschlossenen Glase aufbewahrt. Sein Gehalt an reiner, krystallisirter Säure wird in den meisten Fällen 98 bis 99 Proc. betragen. Ist derselbe einmal durch Urprüfung genau ermittelt, so lässt sich das so vorgerichtete Material bei späteren Darstellungen von Normal-Oxalsäure ohne Weiteres verwenden.

Die nach obiger Vorschrift gereinigte Oxalsäure findet auch beste Verwendung zum Titerstellen der Chamäleonlösung (siehe weiter unten).

Die Oxalsäurelösung muss im Dunkeln aufbewahrt werden. Man bereitet sie immer nur in relativ nicht grossen Mengen und prüft ihren Titer zeitweise mit Normalnatronlauge.

Verwendung findet die Normal-Oxalsäure in der Technik namentlich zur Bestimmung der „Basis“ bei der Braunstein-Regenerirung.

5. Titrirte Natronlauge ($^1/_4$ Normalnatron).

Circa 11 g reines kohlensäurefreies Natronhydrat werden in 1 l destillirtem Wasser gelöst.

Zur Titerstellung bringt man 20 ccm $^1/_2$ Normalschwefelsäure[1]) in eine Porzellanschale, fügt einige Tropfen Corallinlösung hinzu und titrirt mit der auf eine Temperatur von 17,5° gebrachten Natronlauge bis zur Rothfärbung. Die Natronlauge verdünnt man dann so weit mit destillirtem Wasser, dass 40 ccm derselben genau 20 ccm der $^1/_2$ Normalschwefelsäure entsprechen.

Beispiel: Waren zur Sättigung von 20 ccm Schwefelsäure 38,5 ccm

---

[1]) Hart und Croasdale (Chem. N. **63**, 93; Z. angew. Chem. **1891**, 253) wenden zur Titerstellung reines Kupfersulfat an, dessen durch elektrolytische Zersetzung erhaltenes Kupfer sie wägen. Man hat dann in der elektrolysirten Flüssigkeit eine ganz genau bestimmte Menge freier Schwefelsäure, welche zur Titerstellung benutzt werden kann.

Natronlauge erforderlich, so sind je 38,5 ccm Natronlauge mit 40 minus 38,5 = 1,5 ccm Wasser, oder 1000 ccm Natronlauge mit

$$38{,}5 : 1{,}5 = 1000 : x,\ x = 39{,}0$$

39,0 ccm Wasser zu verdünnen.

Durch mehrmalige Wiederholung der Titration ist die Natronlauge auf die Richtigkeit ihres Titers zu prüfen, eventuell durch Wasser oder Natronzusatz zu corrigiren.

Die Natronlauge ist vor Kohlensäure geschützt aufzubewahren.

6. Titrirte Lösung von kohlensaurem Natron zur Titerstellung der Schwefelsäure.

13,2 bis 13,5 g wasserfreies, reines kohlensaures Natron werden in 1 l Wasser gelöst. 50 ccm dieser Lösung werden in eine mit Deckel gewogene, halbkugelige Platinschale gebracht, im Wasserbade verdampft, bei allmählich gesteigerter Temperatur im Luftbade getrocknet, darauf vorsichtig über der Flamme, schliesslich bis zum starken Glühen erhitzt. Man lässt im Exsiccator erkalten, wägt rasch, glüht nochmals, lässt erkalten und wägt wieder.

Der Versuch wird noch zweimal mit je 50 ccm der Lösung wiederholt und das Mittel aus den drei Versuchen, falls ihre Resultate genügend übereinstimmen, als der Titer der Lösung notirt.

7. Halbnormal-Ammoniak[1]).

Man verdünnt eine käufliche, reine, mit Chlorbarium keine Trübung gebende Ammoniakflüssigkeit bis auf ca. 0,995 spec. Gew., bestimmt ihren Gehalt durch Titriren mit Normalsalzsäure und verdünnt sie so weit, dass sie im Liter 8,500 g NH_3 enthält. Sie hält sich in verschlossenen Flaschen einige Zeit unverändert, muss aber doch häufig durch Titriren controlirt werden. (Zehntelnormalammoniak hält sich fast unverändert.)

Die Lösung dient hauptsächlich zur Bestimmung der Bicarbonat-Kohlensäure.

Ueber die Verwendung von Ammoniaklaugen zum Titriren vgl. Z. anal. Ch. **1890**, 179.

8. Nicht normale Schwefelsäure und Barythydrat.

Da die Herstellung von $^1/_2$ oder $^1/_4$ Normallösungen immer umständlich und zeitraubend ist, auch der Titer mit der Zeit leicht eine kleine Veränderung zeigt, welche eine besondere Correctur der Normalflüssigkeit erfordert, zieht man es in der Praxis, wie schon erwähnt, meist vor, mit

[1]) Lunge's Taschenbuch **1883**, 178.

nicht normalen Flüssigkeiten zu arbeiten. Die kleine, nach Beendigung der Analyse auszuführende Rechnung lässt sich durch einmalige Berechnung der Factoren noch bedeutend vereinfachen. An Stelle der Natronlauge nimmt man jetzt auch häufig Barythydrat und lässt in der That diese Methode, was Genauigkeit anbelangt, bei der Anwendung von Lackmustinctur als Indicator[1]) nichts zu wünschen übrig. Man verfährt dabei folgendermaassen:

a) Bereitung der Schwefelsäure. 200 g concentrirte Schwefelsäure (80 proc.) werden mit destillirtem Wasser zu 10 l verdünnt. Nach dem Erkalten auf $17^1/_2{}^0$ ermittelt man den Gehalt an Schwefelsäure mit einer titrirten Lösung von kohlensaurem Natron (6), genau wie dies bei der Normalschwefelsäure (1) angegeben.

Beispiel: Angenommen, man habe eine Lösung von kohlensaurem Natron angewandt, die im Liter 13,5 g Na_2CO_3, also in 50 ccm 0,675 g Na_2CO_3 enthält und für diese 50 ccm kohlensauren Natrons 32,3 ccm Schwefelsäure gebraucht, um die Neutralisation herbeizuführen, dann entspricht 1 ccm Schwefelsäure

$$32{,}3 : 0{,}675 = 1 : x,\ x = 0{,}0209$$

0,0209 g Na_2CO_3 oder für Stickstoff berechnet:

$$Na_2CO_3\ (106) : N_2\ (28) = 0{,}0209 : x,\ x = 0{,}0055208$$

0,0055208 g Stickstoff.

b) Bereitung des Barythydrats. 400 g Aetzbaryt werden zu 10 l gelöst, die Lösung erkalten gelassen und der Gehalt an Aetzbaryt durch Titration mit Schwefelsäure unter Zusatz von Lackmustinctur bestimmt.

Beispiel: Angenommen, es wären zur Neutralisation von 22 ccm Schwefelsäure 36 ccm Barythydrat verwendet worden. 1 ccm Schwefelsäure entsprach, wie oben gefunden, 0,0055208 g N, also entsprechen 20 ccm 0,110416 g N; folglich

$$36 : 0{,}110416 = 1 : x,\ x = 0{,}003067.$$

Also 1 ccm Barythydrat = 0,003067 g N.

Nach Stutzer[2]) verfährt man bei der Bereitung von Barytwasser wie folgt. 35 g Aetzbaryt und 5 g Chlorbarium werden zu einem Liter gelöst. Beim Filtriren des Barytwassers beobachte man, um dasselbe ganz klar zu erhalten, folgende Vorsichtsmaassregeln: Die zum Aufbewahren der Titerflüssigkeit dienende Flasche wird mit stark verdünnter Salzsäure ausgespült, auf den Boden der Flasche eine fingerdicke Schicht Petroleum gegossen, dann in den Hals ein Glastrichter gesetzt, dessen Rohr bis zur Petroleum-

[1]) Wendet man Corallin als Indicator an, so ist $^1/_4$ Normalnatron dem Barythydrat vorzuziehen.

[2]) Gef. Privatmittheilung.

schicht verlängert ist, in den Trichter ein an den Wänden dicht anliegendes glattes Filter gebracht, in welches nach dem Anfeuchten mit destillirtem Wasser ebenfalls etwas Petroleum gegossen wird. Die Flasche mit dem zu filtrirenden Barytwasser setzt man höher als die den Trichter tragende und bringt aus der ersteren mittelst eines Hebers, an welchem man durch einen Schraubenhahn den Zufluss reguliren kann, das Barytwasser auf's Filter. Die filtrirte Flüssigkeit wird, ohne sie viel mit Luft in Berührung zu bringen, geschüttelt, indem man sie in starke rotirende Bewegung versetzt.

9. Silberlösung.

Dieselbe wird in der Technik sehr häufig gebraucht, da die Aufgabe, einen (meist relativ geringen) Chlorgehalt irgend einer Substanz zu bestimmen, ausserordentlich oft vorkommt. So bestimmt man den Chlornatriumgehalt der calcinirten, kaustischen und Krystallsoda und der Mutterlaugen letzterer, des Chilisalpeters, des Trinkwassers, des Speisewassers der Dampfkessel, des Sulfates, des Stein- und Kochsalzes, der Salzsoolen u. s. w., u. s. w.

Man giebt sich meistens nicht die Mühe, eine $^1/_{10}$ Normalsilberlösung herzustellen, sondern man löst eine gewisse, nicht zu grosse Menge (etwa 5 g salpetersaures Silberoxyd pro Liter) auf und bestimmt ihren Titer mit einer Lösung von etwa 6 g chemisch reinem Chlornatrium (siehe „Prüfung der Reagentien") in 1 Liter Wasser. Man pipettirt 10 ccm der letzteren in ein Kelchglas, verdünnt auf 100 ccm, fügt etwa 10 Tropfen einer 10proc. Lösung von gelbem, chromsaurem Kali hinzu und titrirt. Man muss durch einen besonderen Versuch die zur schwachen Rothfärbung der mit 10 Tropfen Chromatlösung versetzten 100 ccm destillirten Wassers nöthigen Zehntel-Cubikcentimeter Silberlösung ermitteln und vom Resultate abziehen.

10. Chamäleonlösung.

Sie wird ebenso häufig wie die Silberlösung in technischen Laboratorien und gleich dieser meist nur zur Bestimmung relativ geringer Mengen gebraucht.

Für die Bestimmung des Eisens in der calc. Soda, in Wasser u. dgl. benutzt man eine Chamäleonlösung, welche etwa 1 g im Liter gelöst enthält. Für Bestimmung relativ grösserer Mengen Eisen wendet man eine Lösung von 5 g übermangansaurem Kali im Liter an.

Den Titer stellt man mittelst Clavierdrahtes oder reinster Oxalsäure (S. 157) oder endlich mittelst Wasserstoffsuperoxydes. Letztere Art der Gehaltsermittelung wolle man im Abschnitte „Chlorkalk" nachlesen. Hier sei die Titerstellung mittelst reiner Oxalsäure erwähnt. Man wägt 3,000 g

Oxalsäure ab, löst sie zu 1000 ccm und entnimmt hiervon pro je 1 g $KMnO_4$, welche die Chamäleonlösung im Liter enthält, 20 ccm (= 0,060 g) Oxalsäure. (Beim Titerstellen einer 0,5 proc. Chamäleonlösung verwendet man also $5 \times 20 = 100$ ccm obiger Oxalsäurelösung und wird dafür verbrauchen etwa 33 ccm 0,5 proc. Chamäleonlösung.)

Die abgemessene Menge Oxalsäurelösung lässt man in ein Becherglas fliessen und fügt alsdann, ohne mit Wasser zu verdünnen, unter Umschwenken so lange reine conc. Schwefelsäure hinzu, bis die Flüssigkeit beginnt, schwache Dämpfe auszustossen. In die warme Lösung lässt man die Chamäleonlösung anfangs langsam, später rascher einfliessen. Die Reaction verläuft, wenn sie einmal im Gange ist, rasch. Sie vollzieht sich nach der Gleichung:

$$5\,(C_2H_2O_4 + 2\,H_2O) + 2\,MnO_4K + 3\,SO_4H_2 = 10\,CO_2 + SO_4K_2 + 2\,SO_4Mn + 18\,H_2O,$$

hieraus folgt, dass 9 Gewichtstheile Oxalsäure genau 8 Gewichtstheilen Eisen in Bezug auf die Reduction des Chamäleons äquivalent sind[1]).

Man hat anfangs die Beobachtung, dass bei Gegenwart eines Mangansalzes das Titriren von Eisenoxydul direkt in der salzsauren, stark verdünnten Lösung (Zusatz von etwa je 20 ccm einer 20 proc. Lösung von krystallisirtem Mangansulfat) möglich sei, sehr freudig begrüsst. Allein die Endreaction leidet unter diesen Umständen doch sehr an Schärfe und ziehen wir es vor, die salzsaure Eisenlösung mit Ammoniak auszufällen, den gewaschenen Niederschlag in verdünnter reiner Schwefelsäure (1 : 4) feucht zu lösen und die reducirte Lösung zu titriren.

11. Unterschwefligsaures Natron.

(Thioschwefelsaures Natrium.)

Da dasselbe bekanntlich 5 Mol. Krystallwasser enthält, so entspricht eine $^1/_{10}$ N.-Lösung 24,8 g des Salzes pro 1 Liter. Man löst statt dessen etwa 25 g auf, bestimmt den Wirkungswerth der Flüssigkeit durch $^1/_{10}$-Jodlösung (No. 12) und verdünnt mit der aus dieser Titration sich ergebenden noch nothwendigen Menge Wassers.

---

[1]) Die Formel für die Reduction des Chamäleons durch Eisenoxydul heisst bekanntlich:

$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O.$$

Es werden also 2 Mol. $KMnO_4$ durch 5 Mol. Oxalsäure (630 Gewichtsth.) und durch 10 Mol. $FeSO_4$ (= 560 Gewichtsth. Eisen) reducirt. Folglich sind in dieser Beziehung 9 Theile Oxalsäure äquivalent 8 Theilen Eisen = 11,428 Th. Fe_2O_3 = 1,1428 Th. Sauerstoff = 5,0712 Th. Chlor (für Chlorkalk-Titrirung mit H_2O_2 und Chamäleon nach Baumann). Folglich ist 1 Th. Oxalsäure = 0,8888 Eisen = 1,2698 Eisenoxyd = 0,12698 Sauerstoff = 0,5635 Chlor.

Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons muss im Dunkeln aufbewahrt werden, erleidet aber trotzdem nach einigen Wochen Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure. Der früher von Fr. Mohr zur Haltbarmachung empfohlene Zusatz von kohlensaurem Ammonium ist nach Winkler[1]) auf das Entschiedenste zu verwerfen. Dagegen wird nach H. Bornträger[2]) die Haltbarkeit der Lösung durch Zusatz einer Messerspitze Salicylsäure pro Liter wesentlich erhöht. (Bornträger schreibt die Zersetzung vieler Normallösungen den Mikrokokken des destillirten Wassers zu, die entweder durch Kochen oder durch Salicylsäure zerstört werden können.)

Gröger[3]) empfiehlt zur Gehaltsbestimmung der Thiosulfatlösung (sowie auch der $^1/_{10}$-Normalsäure) und Normallauge das Kaliumjodat, da dasselbe leicht völlig rein darzustellen und auf seine Reinheit zu prüfen ist, dabei wasserfrei krystallisirt und luftbeständig ist, somit allen Anforderungen entspricht, die man an eine als Urmaass dienende Substanz zu stellen hat. Zur Darstellung des Salzes trägt man sublimirtes Jod in mässig starke, möglichst kohlensäurefreie, erhitzte Kalilauge so lange ein, als es sich noch farblos auflöst, dampft die Lösung zur Trockene ein, zieht den Trockenrückstand mit Weingeist aus und krystallisirt das Ungelöste wiederholt aus kochendem Wasser um, so lange, bis die Lösung auf empfindliches Lackmuspapier nicht mehr einwirkt und sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und etwas Stärkelösung auch bei längerem Stehen nicht mehr bläut. Hierauf wird das Salz getrocknet und für die spätere Verwendung aufbewahrt. — Der alkoholische Auszug wird zur Darstellung von Jodkalium benutzt. Man verdampft ihn, löst den Rückstand in Wasser, setzt etwas Jod bis zur starken Gelbfärbung zu, leitet Schwefelwasserstoff zur Zerstörung des Kaliumjodats durch, filtrirt, verdampft bis zur Krystallisation und reinigt das Jodkalium durch wiederholtes Umkrystallisiren. Die Lösung muss auf Lackmus völlig neutral reagiren und darf auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und etwas Stärkelösung sich gleichfalls nicht mehr bläuen.

Zur Gehaltsbestimmung der $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung nun werden in einem Wägefläschchen ungefähr 0,15 g Kaliumjodat bei 100° getrocknet, nach dem Erkalten im Exsiccator genau abgewogen, in wenig Wasser gelöst, etwa mit der sechsfachen Menge reinen Kaliumjodides und überschüssiger reiner Salzsäure versetzt und aus einer Bürette die Thiosulfatlösung bis zur schwachen Gelbfärbung zufliessen gelassen, worauf man nach Zusatz von etwas Stärkelösung zu Ende titrirt. Nach der Gleichung:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,H_2O + J_6$$

entsprechen 126,54 g Jod (1 At.) 35,575 g Kaliumjodat ($^1/_6$ Mol.). Hat

[1]) „Die Maassanalyse". Freiberg **1883** S. 57.
[2]) Z. anal. Chem. **1888**, 641.
[3]) Z. angew. Chem. **1890**, 385.

man also für p g Kaliumjodat v ccm Thiosulfatlösung gebraucht, so zeigt je 1 ccm derselben $\frac{126{,}54\ p}{35{,}575\ v}$ g Jod an und ihr Normalfactor ist $\frac{1000\ p}{35{,}575\ v} = a$.

Zur Gehaltsbestimmung von Zehntelnormalsäure — um dies gleich hier zu erwähnen — setzt man eine gemessene Menge (gegen 50 ccm) derselben zu einer Lösung von etwa 2 g Kaliumjodat und 12 g Kaliumjodid in Wasser und bestimmt das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung, deren Normalfactor a auf die eben beschriebene Art vorher ermittelt worden ist. Braucht man w ccm Thiosulfatlösung für s ccm Säure, so ist $(w \cdot a) : s = b$ deren Normalfactor. Durch die Säure von bekanntem Gehalt wird dann die Zehntelnormallauge in der üblichen Weise gestellt.

Bequemer ist es, wenn man sich ein für alle Mal eine $^1/_{10}$ N.-Kaliumjodatlösung bereitet, welche 3,5575 g KJO_3 im Liter enthält und für jede Bestimmung einen gemessenen Theil derselben verwendet.

Für die Jodometrie, wo es nicht darauf ankommt, dass die Kaliumjodat-Jodidlösung neutral ist, kann man sich auch durch Auflösung einer genau gewogenen Menge Jods in überschüssiger reiner Kalilauge und Verdünnung auf ein bestimmtes Volumen eine Lösung bereiten, aus welcher durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure die gesammte Jodmenge wieder frei wird. Eine solche „jodirte Kalilauge“ hat vor der zur Titerstellung des Thiosulfates gebräuchlichen Lösung von Jod in Jodkaliumlösung den Vortheil, dass sie sich, wenn sie stark alkalisch reagirt, ohne Jodverlust aufbewahren lässt.

12. Jodlösung[1]).

Man wägt 12,7 g reines umsublimirtes Jod (welches man schon im Handel beziehen oder durch Verreiben von rohem Jod mit 10 Proc. Jodkalium und Umsublimiren darstellen kann) auf einer mindestens 5 mg sicher zeigenden Tarirwage genau ab, schüttet es in einen Literkolben, in dem sich bereits eine ziemlich concentrirte Lösung von 15—18 g Jodkalium befindet, verschliesst den Kolben bis zur vollständigen Lösung und verdünnt bis zur Marke. Man erhält so eine Zehntelnormallösung, deren Titer durch die, ihrerseits auf reines Jod gestellte, Arsenlösung controlirt wird. Die beiden Lösungen sollen einander genau gleich sein.

Speciell für Bestimmungen kleiner Mengen Schwefelnatrium verwendet man zuweilen eine besondere Jodlösung, welche pro Cubikcentimeter 0,001 g Na_2S anzeigt.

Sie wird dargestellt durch Auflösen von 3,256 g reinem Jod mit 5 g Jodkalium zu einem Liter.

Die Jodlösungen, namentlich die verdünnteren, halten sich in gut ver

[1]) Lunge's Taschenbuch **1883**, 179.

schlossenen Flaschen an kühlen Orten längere Zeit, sollten aber doch monatlich einmal mit Arsenlösung controlirt werden.

Bereitung der Stärkelösung siehe S. 170.

13. Arsenlösung[1]).

Man verwendet käufliche reine gepulverte arsenige Säure, welche man prüft, ob sie beim Sublimiren aus einem Schälchen in ein Uhrglas nicht anfangs ein gelbliches Sublimat (von As_2S_3, das leichter flüchtig ist) giebt und sich bei stärkerem Erhitzen ganz verflüchtigt. Vor dem Gebrauche lässt man das Pulver einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure und kann es dann ohne besondere Vorsichtsmaassregeln abwägen, da es nicht hygroskopisch ist.

Zur Bereitung einer Zehntelnormallösung wägt man 4,950 g arsenige Säure genau ab, kocht mit ca. 10 g reinem doppeltkohlensauren Natron und ca. 200 ccm Wasser bis zur völligen Auflösung, setzt noch einmal 10 g Bicarbonat zu und verdünnt nach dem Erkalten auf 1 Liter. Die Lösung ist durchaus haltbar und äquivalent mit 0,00355 g Chlor oder 0,0127 g Jod pro Cubikcentimeter.

Bei Anwendung von reiner und trockener arseniger Säure wird diese Lösung von vornherein richtig sein. Man kann sie aber noch controliren, was man namentlich bei Bereitung grösserer Mengen nicht verabsäumen sollte, indem man ca. 0,5 g reines Jod mit 0,1 g Jodkalium verreibt, in einem Schälchen auf einem Sandbad oder auf Asbestpappe erhitzt, bis sich reichliche Dämpfe erheben, dann mit einem trockenen Uhrglas bedeckt, den grösseren Theil, aber nicht das Ganze des Jods hineinsublimiren lässt, das Uhrglas mit einem zweiten bedeckt, welches darauf luftdicht passt und mit ihm gewogen ist und wägt. Dann lässt man die Uhrgläser in eine Lösung von 1 g Jodkalium (frei von jodsaurem Kali) in 10 g Wasser gleiten, wartet ein wenig bis zur Auflösung des Jods, verdünnt mit 100 ccm Wasser und titrirt mit der Arsenlösung. Wenn die Farbe nur noch hellgelb ist, setzt man ein wenig Stärkelösung zu und titrirt genau bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Die verbrauchte Menge Arsenlösung in Cubikcentimetern, multiplicirt mit 0,0127, soll genau gleich dem angewendeten Gewichte von Jod sein.

14. Die bei Untersuchung der künstlichen Dünger gebräuchlichen Lösungen.

Die Untersuchung der künstlichen Dünger ist für eine sehr grosse Zahl praktisch thätiger Chemiker von Wichtigkeit. Die Düngerfabrikation wird nicht nur von eigenen Fabriken, sondern auch als Nebenzweig von

[1]) Lunge's Taschenbuch **1883**, 180.

vielen chemischen Fabriken, welche Schwefelsäure etc. fabriciren, ausgeübt. Es werden desshalb Untersuchungen von Guano, Mineralphosphaten, Superphosphaten u. s. w., Bestimmungen der Phosphorsäure, des Stickstoffs und des Kalis verhältnissmässig häufig an einen Fabrikchemiker herantreten können. Von noch viel grösserer Wichtigkeit sind die Düngeruntersuchungen für die Versuchsstationen, zu deren Hauptthätigkeiten die Düngercontrole gehört. Diejenigen Düngerfabriken, welche sich dieser Controle unterziehen, garantiren gewisse Minimalgehalte ihrer künstlichen Dünger und die Versuchsstationen controliren im Interesse der Mitglieder des betreffenden landwirthschaftlichen Provinzialverbandes, ob diese garantirten Gehalte wirklich vorhanden sind, wobei gewisse Analysenlatitüden gestattet werden. Auch für die Handelschemiker sind Düngeruntersuchungen von Wichtigkeit. Manche Handelschemiker, wie in Hamburg und anderen Seeplätzen, beschäftigen sich fast ausschliesslich mit Düngeruntersuchungen.

Ganz abgesehen von diesen eigentlichen Düngeruntersuchungen sind die Bestimmungen von Phosphorsäure, Kali und Stickstoff so häufig angewendet, dass die hierzu nöthigen Lösungen für jeden Chemiker wichtig sind. Einen Theil dieser Lösungen (wie titrirte Schwefelsäure und Barytwasser) habe ich bereits im Vorhergehenden erwähnt.

a) Molybdänlösung.

Zur Herstellung der concentrirten Molybdänlösung werden 150 g molybdänsaures Ammoniak in 1 l Wasser unter Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten in 1 l Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 gegossen. (Nicht umgekehrt die Salpetersäure in die Salzlösung!) Die Lösung wird nach einigen Tagen, wenn nöthig, klar abgehebert und vor Licht geschützt aufbewahrt.

Die verdünnte Molybdänlösung (Waschflüssigkeit) erhält man durch Vermischen von 1 Vol. conc. Molybdänlösung mit 1 Vol. destillirten Wassers. Oder man vermischt auch 80 Th. conc. Lösung mit 20 Th. Salpetersäure und 100 Th. Wasser.

b) Ammoniumnitratlösung.

Concentrirte Lösung: Man löst 750 g Ammoniumnitrat in Wasser zu 1 l.

Verdünnte Lösung: Dieselbe ist eine 10proc. Lösung von Ammoniumnitrat.

c) Magnesiamixtur.

Man löst 110 g Chlormagnesium und 140 g Chlorammonium in 1300 ccm Wasser und füllt die Lösung mit Ammoniak von 0,96 spec. Gew. zu 2 l auf.

d) Citronensäurelösung für die Citrat-Methode.

500 g krystallisirter Citronensäure mit 1 Mol. Krystallwasser (von solcher mit 4 Mol. Krystallwasser entsprechend mehr) werden mit Wasser zu 1 l gelöst.

1 g der Säure mit 1 Mol. H_2O beansprucht nach Wein[1]) 14,5 ccm Normalkali zur Neutralisation (mit Phenolphtaleïn als Indicator).

e) Essigsaure Natronlösung.

100 g essigsaures Natron, 100 g Essigsäure von 50 Proc. werden in Wasser gelöst und zu 1 l verdünnt, wenn nöthig, filtrirt.

f) Titrirte Kalkphosphatlösung zur Titerstellung der Uranlösung.

Ungefähr 5,5 g reinen dreibasisch phosphorsauren Kalkes werden in einem Literkolben mit hinreichender Menge Salpetersäure gelöst, mit destillirtem Wasser auf 1 l verdünnt und filtrirt. In dieser Lösung wird der Phosphorsäuregehalt, bis zu absolut übereinstimmenden Resultaten, in je 50 ccm mit ungefähr 130 ccm Molybdänlösung, nach der Molybdänsäuremethode bestimmt und das Resultat als Titer der Lösung angenommen.

Oder man löst 10 g aufgeschlossenen (echten) Peruguano in 1 l Wasser und verfährt wie oben.

g) Titrirte Uranlösung.

I. Normallösung. 100 g feingeriebenes essigsaures Uranoxyd werden unter Zusatz von 15 ccm Essigsäure (50 Proc.) in ca. $2^1/_2$ l Wasser gelöst, einige Tage stehen gelassen und filtrirt. Zur Titerstellung werden 50 ccm der titrirten Kalkphosphatlösung in ein Erlenmeyer'sches Kochfläschchen gebracht und 10 ccm essigsaure Natronlösung zugesetzt. Die Titration wird so lange wiederholt, bis die Resultate absolut übereinstimmend sind. Hierauf wird die Uranlösung mit so viel Wasser verdünnt, dass

$$1 \text{ ccm Uran} = 0{,}005 \text{ g } P_2O_5$$

entspricht.

Beispiel. Die titrirte Kalkphosphatlösung enthalte in 50 ccm 0,116 g P_2O_5. Zur Ausfällung dieser Phosphorsäure sind 23,2 ccm Uranlösung, von welcher 1 ccm 0,005 g P_2O_5 entspricht, erforderlich. Sind nun von der Uranlösung nur etwa 22,1 ccm verbraucht worden, so ist auf 22,1 ccm dieser Lösung noch 1,1 ccm Wasser zuzufügen, um den normalen Titer zu erhalten.

---

[1]) Agriculturchemische Analyse. Stuttgart **1889**, 185.

Beträgt die vorhandene Menge der in eine trockene Flasche genau eingemessenen Uranlösung etwa 2400 ccm, so sind derselben

$$22{,}1 : 1{,}1 = 2400 : x,\ x = 119{,}5$$

119,5 ccm Wasser hinzuzufügen.

Nachdem die so verdünnte Lösung durch nochmalige sorgfältige Titration mit der Kalkphosphatlösung geprüft und der Titer genau als der richtige befunden, entsprechend 0,005 g P_2O_5, bewahrt man die Flasche unter einer dünnen Petroleumschicht, vor Licht geschützt, auf. Anderenfalls ist das letzte Verfahren zu wiederholen.

II. Nicht normale Uranlösung. 200 g essigsaures Uranoxyd werden in destillirtem Wasser zu 8 l gelöst, die Lösung filtrirt und mindestens 4 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur in einem geschwärzten Glase stehen gelassen. Dann wird ein eisenfreies Ammoniak-Superphosphat (aufgeschlossener Peruguano) in der gewöhnlichen Weise gelöst, der Gehalt an Phosphorsäure bis zu übereinstimmenden Resultaten nach der Molybdänsäuremethode bestimmt und andererseits die Lösung mit obiger Uranlösung titrirt.

Beispiel. Der Gehalt der Superphosphatlösung habe nach zwei übereinstimmenden Resultaten ergeben 11,50 Proc. lösliche Phosphorsäure. Bei der Titration von 100 ccm, entsprechend 1 g der Lösung, wurden bis zum Eintritt der Reaction mit Ferrocyankalium verbraucht 26,4 ccm Uranlösung.

Hiernach entsprechen 26,4 ccm Uranlösung = 0,115 g P_2O_5

oder 1 ccm Uranlösung = 0,004356 g P_2O_5.

Die Berechnung einer Analyse geschieht nun einfach in der Weise, dass bei Anwendung von 1 g Substanz, abgewogen oder in Lösung gemessen, die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter mit dem festgestellten Titer multiplicirt und auf Procente gebracht wird.

h) Citratlösung nach Wagner zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure.

Concentrirte Lösung. 150 g Citronensäure werden in einem 1000 ccm-Kolben mit Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt. Alsdann giesst man zur neutralisirten Lösung eine wässerige Lösung von 10 g Citronensäure und füllt mit Wasser bis zur Marke auf.

Die verdünnte Lösung wird hergestellt, indem man 1 Vol. conc. Lösung mit 4 Vol. Wasser verdünnt.

i) Citratlösung nach Petermann.

Man stellt sich durch Auflösen von Citronensäure in Ammoniak eine entschieden, aber nicht übermässig stark alkalisch reagirende Lösung her und verdünnt auf 1,09 spec. Gewicht.

k) Bromnatronlauge.

100 g Natronhydrat werden in Wasser gelöst und die Lösung auf 1,25 l verdünnt. Die durch Einsetzen in kaltes Wasser gekühlte Lauge wird mit 25 ccm Brom (im Freien abzumessen) versetzt, kräftig geschüttelt und wiederum gekühlt. Vor Licht geschützt wird die Bromlauge in gut verschlossener Flasche aufbewahrt.

l) Platinlösung.

Reines trockenes Platinchlorid wird in Wasser gelöst, filtrirt und so verdünnt, dass 100 ccm = 5 g Platin entsprechen.

Anhang A.

Einige sonstige technisch viel gebrauchte Lösungen.

1. Fehling'sche Lösung.

a) Die Kupferlösung. Reinster Kupfervitriol des Handels wird zunächst einmal aus verdünnter Salpetersäure, dann dreimal aus Wasser umkrystallisirt, zwischen Filtrirpapier trocken gepresst und 12 Stunden an der Luft liegen gelassen. Von dem so erhaltenen chemisch reinen Kupfervitriol löst man 69,278 g in Wasser und verdünnt zu 1 l.

b) Seignettesalz-Natronlauge. 173 g weinsaures Natronkali werden in 400 ccm destillirtem Wasser gelöst und 100 ccm einer Natronlauge hinzugefügt, die 516 g Natronhydrat im Liter enthält.

2. Nessler's Reagens.

Man stellt dasselbe am bequemsten nach folgender Vorschrift[1]) her: 13 g Quecksilberchlorid löst man in 800 ccm kochendem Wasser, fügt nach und nach 35 g Jodkalium zu, wobei zuerst ein zinnoberrother Niederschlag von Quecksilberjodid entsteht, der sich aber bei genügendem Zusatze von Jodkalium löst. Zu der klaren Flüssigkeit tropft man eine Lösung von Quecksilberchlorid, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, löst dann 160 g Kalihydrat darin, verdünnt zum Volumen von 1 l und giesst die gelblich gefärbte klare Flüssigkeit von dem Bodensatze ab.

3. Schaffgot'sche Lösung.

235 g kohlensaures Ammoniak und 180 ccm Aetzammoniak von 0,92 spec. Gew. werden zu 1 l verdünnt. Diese Lösung wird bekanntlich bei

[1]) Krauch, „Die Prüfung der chem. Reagentien". Berlin, Springer **1891**, 124.

der so häufigen Bestimmung der Alkalien gebraucht, um die Magnesia ohne Zusatz eines fixen Alkalis vollständig auszufällen.

4. Stärkelösung[1]).

3 g Stärke wird mit wenig Wasser zu einem gleichmässigen Brei verrührt und allmählich in 300 g in einer Porzellanschale kochendes Wasser eingetragen; man erhitzt weiter, bis eine fast klare Lösung entstanden ist. Man lässt diese in einem hohen Glase absetzen, giesst das Klare durch ein Filter und sättigt mit Kochsalz. Die Lösung, im Kühlen aufbewahrt, hält sich längere Zeit; sobald man Pilzvegetation in derselben bemerkt, ist sie zu verwerfen.

Sehr bequem ist die nach Zulkowsky dargestellte wasserlösliche Stärke, welche im Zustande von dickem Brei, den man nicht eintrocknen lassen darf, aufbewahrt wird und von welcher man jedesmal eine kleine Menge mittelst eines Glasstabes entnimmt. Dieselbe ist von Dr. Theod. Schuchardt, Görlitz (Pr. Schlesien), zu beziehen.

5. Jodkaliumstärkelösung.

Man fügt zur Stärkelösung (No. 4) einige Tropfen Jodkaliumlösung. (Jodkaliumstärkepapier siehe S. 152.)

6. Jodzinkstärkelösung.

Man zerreibt 4 g Stärkemehl mit wenig Wasser und giebt die milchige Flüssigkeit nach und nach zu einer siedenden Lösung von 20 g Zinkchlorid in 100 ccm Wasser. Man erhitzt, unter Ersatz des verdampfenden Wassers, bis die Lösung fast klar geworden ist, verdünnt mit etwas Wasser, setzt 2 g reines Zinkjodid hinzu, verdünnt auf 1000 ccm und filtrirt. Die Lösung muss an dunklem Orte aufbewahrt werden. Mit sehr verdünnter Schwefelsäure versetzt, darf sie sich nicht blau färben.

7. Eisenammoniakalaun-Lösung.

Dieselbe wird in conc. Zustande beim bekannten Volhard'schen Silbertitrirverfahren angewendet. Man löst 6 Th. Eisenvitriol in Wasser, fügt zur Lösung 2 Th. conc. Schwefelsäure und erwärmt auf Zusatz von etwas Salpetersäure so lange, bis eine Probe mit rothem Blutlaugensalz keinen blauen Niederschlag mehr giebt. Hierauf setzt man 6 Th. Ammoniumsulfat hinzu und dampft zur Krystallisation ein, worauf sich die Verbindung $Fe_2(NH_4)_2(SO_4)_4 + 24\,H_2O$ ausscheidet.

---

[1]) Lunge's Taschenbuch **1883,** 180.

8. Phosphormolybdänsäure.

Phosphormolybdänsaures Ammoniak wird mit Königswasser wiederholt eingedampft und der Rückstand schliesslich in Wasser gelöst.

9. Phosphorwolframsaures Natron.

100 g wolframsaures Natron und 70 g phosphorsaures Natron werden in 500 ccm mit Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst. Dient als Reagens auf organische Basen und zur Bestimmung des Theobromins.

10. Schweitzer's Reagens.

Intensiv lasurblaue Flüssigkeit, erhalten durch Lösen von basischem Kupfersulfat oder Kupferoxydhydrat in Ammoniak. Lösungsmittel für Baumwolle und Cellulose überhaupt, sowie für Seide. (Für Wolle nur beim Erwärmen.)

Anhang B.

Die Verarbeitung einiger Rückstände.

In den technischen Laboratorien werden die häufiger gebrauchten Lösungen in grossen Mengen consumirt. Es ist desshalb die Frage der Wiedergewinnung der kostspieligeren Reagentien aus den angesammelten Rückständen von nicht zu unterschätzender pecuniärer Bedeutung.

1. Platinrückstände[1]).

Man reducirt dieselben ganz allgemein mit Soda. Erhitzt man Kaliumplatinchlorid mit Alkohol, Wasser und Soda, so wird das mit dem Chlorkalium verbundene Platinchlorid zersetzt; es bildet sich unter Entweichen von Kohlensäure Chlornatrium, und das dabei oxydirte Platin wird durch den Alkohol unter Bildung von Aldehyd, Essigsäure etc. desoxydirt. Es entsteht Platinmohr, der durch Auswaschen mit Wasser und Salzsäure vollkommen gereinigt werden kann.

Man hebt die Platinrückstände in zwei Gefässen getrennt auf, in dem einen die das Kaliumplatinchlorid enthaltenden Filter, in dem anderen die alkoholischen Waschflüssigkeiten, welche Platinchlorid und dessen Verbindungen mit Chlornatrium, Chlormagnesium und Chlorbarium etc. enthalten.

---

[1]) P. Wagner, „Lehrbuch der Düngerfabrikation“ 1877 S. 191. G. Krause, „Die Industrie von Stassfurt und Leopoldshall“ 1877 S. 113.

Man beginnt die Wiedergewinnung damit, dass man die alkoholischen Waschflüssigkeiten mit so viel gesättigter wässeriger Lösung von reinem Chlorkalium, als zum Ausfällen des vorhandenen Platins erforderlich ist, versetzt. Man lässt den Niederschlag 24 Stunden absetzen, hebert dann den überstehenden Alkohol ab und spült den Bodensatz mit einem Theil des abgeheberten Alkohols in eine Porzellanschale. Hierzu schüttet man das in den Filtern befindliche Kaliumplatinchlorid und kocht die leeren Filter in einer zweiten Schale einige Male mit Wasser aus, giesst auch diese Auszüge in die Porzellanschale, fügt endlich noch kohlensaures Natron bis zur stark alkalischen Reaction hinzu und lässt die Schale unter öfterem Umrühren 5—10 Stunden auf dem Dampfapparat stehen.

Es hat sich alsdann der Platinmohr gut abgesetzt, während die überstehende Flüssigkeit nur noch schwach gelblich (von organischen Substanzen herrührend) gefärbt ist[1]). Man giesst die Flüssigkeit ab und lässt sie durch ein Filter laufen. Hierauf kocht man den Platinmohr mit Wasser aus, lässt 1—2 Stunden stehen und zieht die klare Flüssigkeit abermals ab. Man kocht jetzt mit Wasser aus, dem ein Drittel Salzsäure zugefügt ist. Alsdann kocht man einmal mit reiner Salzsäure und zweimal mit destillirtem Wasser aus. Schliesslich wird der Mohr auf ein Filter gebracht und nochmals ausgewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet (bei höherer Temperatur würde das Filter verglimmen).

Zum Lösen des so gereinigten Platinmohres benutzt man ein Königswasser, welches aus 5 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure besteht. Man bringt erstere in eine Spritzflasche und spritzt den Platinmohr vom Filter in eine geräumige Porzellanschale, welche man alsdann auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nun erst wird die Salpetersäure hinzugefügt und zwar tropfenweise. In einer Stunde ist die Lösung beendet. Man lässt sie etwas erkalten, filtrirt sie durch schwedisches Filtrirpapier und verdampft das Filtrat in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade so weit, bis eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe zu erstarren anfängt. Man setzt dann kleine Mengen Salzsäure vorsichtig hinzu, verdampft wieder und wiederholt dies so oft, bis alle Salpetersäure verjagt ist.

Nach dem letzten Eindampfen darf sich kein Geruch nach Chlor oder Salzsäure zeigen. Es bildet sich eine Krystallhaut auf der Oberfläche der Flüssigkeit und das Platinchlorid erstarrt schliesslich zu einem rothbraunen, krystallinischen Salzkuchen. Man löst ihn in 2 Th. Wasser, filtrirt durch ein ausgesüsstes Filter und wäscht dieses nach der Filtration mit einer geringen Menge Wasser nach.

---

[1]) Eine citronengelbe Färbung des Filtrates würde unzersetztes Salz anzeigen.

2. Molybdänrückstände.

Man wendet am besten das P. Wagner'sche Verfahren an. Die sauren Molybdänflüssigkeiten werden in einer etwa 10 l fassenden Flasche (*A*), die ammoniakalischen Filtrate in einer eben solchen (*B*) angesammelt. Sind die Flaschen gefüllt, so wird ein an einem zugigen Orte aufgestellter Windofen geheizt und ein kleiner Kessel mit Wasser, der eine etwa 5 l fassende Porzellanschale trägt, darauf gesetzt[1]). Der Inhalt der Flasche *A* wird klar abgehebert, in die Porzellanschale gegossen und bis auf etwa $1^1/_2$ l eingedampft. Fast der ganze Molybdänsäuregehalt der Flüssigkeit hat sich jetzt in Form einer festen, der Porzellanschale anhaftenden Kruste abgeschieden. Man lässt die Porzellanschale etwas erkalten, beseitigt die Mutterlauge, spült die Molybdänsäurekruste mit etwas Wasser ab, das man in die Flasche *A* zurückgiesst, setzt die Schale wieder auf das Wasserbad und fügt nun die aus der Flasche *B* inzwischen abgeheberte ammoniakalische Flüssigkeit hinzu, in welcher sich die Molybdänsäurekruste alsbald auflöst. Man lässt abdampfen, bis schliesslich sämmtliche Flüssigkeit *B* in die Schale gebracht und auf etwa $1^1/_2$ l eingeengt worden ist; man filtrirt heiss durch ein Faltenfilter in eine andere Schale und lässt einige Tage kalt stehen.

Die Mutterlauge trennt man jetzt von dem auskrystallisirten molybdänsauren Ammoniak, spült die Krystalle mit etwas Wasser ab, das man zur Mutterlauge fügt, reinigt das Salz durch Umkrystallisiren und verwendet es dann zur Bereitung der Molybdänlösung (S. 166).

Die Mutterlaugen engt man bis auf $^1/_2$ l ein, lässt auskrystallisiren, giesst die zweite Mutterlauge fort, lässt die ausgeschiedene Krystallmasse trocknen und löst sie bei der nächsten Verarbeitung der Molybdänrückstände in der Krystallisationslauge wieder auf.

Der Verlust an Molybdänsäure ist bei Anwendung der Wagner'schen Methode sehr gering.

3. Uranrückstände.

Man wendet meist das Verfahren von Reichardt[2]) an. Das phosphorsaure Uranoxyd wird in conc. roher Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure (um etwa vorhandenes Eisenoxydul zu oxydiren) gelöst. Man verdünnt dann das Filtrat, erwärmt, fügt so lange Soda hinzu, bis das Eisenoxyd sich in Flocken abscheidet, filtrirt wieder und versetzt das Filtrat mit Magnesiamixtur. Nach 12—24 Stunden prüft man,

[1]) Wird die Porzellanschale über freiem Feuer mit untergelegtem Drahtnetz oder selbst im Sandbade erhitzt, so zerspringt sie in Folge der sich abscheidenden Kruste von Molybdänsäure regelmässig.

[2]) Z. anal. Chem. **1874**, 310.

ob sämmtliche Phosphorsäure ausgefällt ist, filtrirt, säuert mit Salzsäure an, entfernt durch längeres Erwärmen die in der Flüssigkeit gelöste Kohlensäure, fügt noch etwas Salmiak hinzu und fällt darauf aus warmer Lösung das Uranoxyd durch Zusatz von Ammoniak. Das Uranoxydhydrat wäscht man, zuletzt unter Zusatz von etwas Salmiak, aus und löst es in Essigsäure.

Laube[1]) hat dieses Verfahren wesentlich vereinfacht und empfiehlt es in folgender Modifikation.

Die bei den Titrationen von Phosphorsäure mittelst Uranlösung abfallenden Flüssigkeiten werden in einem grossen Topfe unter zeitweiligem Abgiessen der darüber stehenden klaren Lösung so lange angesammelt, bis derselbe zu $^2/_3$ mit den uranhaltigen Niederschlägen angefüllt ist. Nun erhitzt man die breiige Masse entweder im Topfe selbst mit directem Dampf oder in einem eisernen Kessel über freiem Feuer zum Sieden und setzt solange gewöhnliche Krystallsoda zu, bis der Niederschlag im Wesentlichen gelöst erscheint. Ohne zu filtriren, fügt man nach dem Erkalten der Flüssigkeit soviel Aetzammon hinzu, dass sie deutlich darnach riecht, hierauf unter Umrühren so lange von einer aus gleichen Theilen Ammonsulfat und Magnesiumsulfat bestehenden Mischung, bis alle Phosphorsäure als phosphorsaure Ammonmagnesia gefällt ist. Nachdem sich die Flüssigkeit nach etwa 12 Stunden geklärt hat, hebert man dieselbe ab. Den Rückstand wäscht man unter wiederholtem Abgiessen mit ammoniakalischem Wasser aus, filtrirt die Waschwässer und bringt den Rückstand zuletzt auf's Filter.

Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten werden jetzt in geräumigen, zur Hälfte damit angefüllten Töpfen mit Salz- oder Schwefelsäure neutralisirt und durch Kochen von gelöster Kohlensäure vollständig befreit. Nun fällt man siedend heiss das Uran mit Aetzammon als Uranoxydammon. Der Niederschlag lässt sich anfangs mit heissem Wasser durch Decantiren leicht auswaschen, später muss man dem Waschwasser eine geringe Menge eines Ammonsalzes zufügen, weil sich sonst der Niederschlag nicht vollständig absetzt.

Nach beendetem Auswaschen kann der Niederschlag, falls man Urannitrat wünscht, in einem Ueberschuss von Salpetersäure gelöst werden. Aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung scheiden sich Krystalle aus, welche man auf einem Trichter sammelt und mit wenig kaltem Wasser deckt. Das so erhaltene Salz ist chemisch rein, enthält vielleicht Spuren von Chlor, Schwefelsäure und Ammoniak. Das Ammon und andere Verunreinigungen befinden sich in der Mutterlauge, die man am besten bis zur nächsten Aufbereitung aufbewahrt.

---

[1]) Z. angew. Chem. **1889**, 575.

4. Silberrückstände.

Zu ihrer Verarbeitung empfiehlt sich folgendes Verfahren. Man giesst zunächst von dem Gefässe, in welchem die Rückstände sich befinden, die überstehende Flüssigkeit möglichst ab, versetzt unter Umrührsn mit lauwarmem Wasser, decantirt und wiederholt dies mehrere Male. Alsdann bringt man die von den Filterrückständen zuvor möglichst befreiten Rückstände auf ein grosses, glattes Filter und wäscht sie auf demselben vollkommen mit heissem Wasser aus.

Alsdann belegt man den Boden einer grossen Porzellanschale mit einer starken Schicht von Zink, setzt auf letzteres eine das ausgewaschene Chlorsilber enthaltende Platinschale von etwa 12—14 cm Durchmesser, füllt die grosse Schale derart vorsichtig mit Wasser an, dass dasselbe die kleinere sammt Inhalt vollkommen bedeckt und fügt nun conc. Schwefelsäure hinzu, bis eine mässig starke Gasentwickelung beginnt. Von Zeit zu Zeit setzt man conc. Schwefelsäure von Neuem hinzu.

Das Chlorsilber wird, ohne sich in seiner äusseren Beschaffenheit viel zu ändern, zu Silber reducirt. Man wäscht letzteres vollkommen aus, löst es im Kochkolben in nicht zu starker Salpetersäure (von etwa 1,18 spec. Gew.), kocht die salpetrigen Gase möglichst weg, verdünnt mit Wasser, filtrirt von Resten unzersetzten Chlorsilbers ab, verdampft in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade und trocknet auf kochendem Wasserbade, bis der Geruch nach Säure vollkommen verschwunden ist. Die neutrale Lösung in Wasser wird filtrirt und das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Das auskrystallisirte salpetersaure Silber wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Aus den beiden Mutterlaugen wird durch abermaliges Eindampfen eine weitere Menge salpetersaures Silberoxyd gewonnen. Die nunmehr resultirenden Mutterlaugen wandern in die Gefässe, in welchen die Silberrückstände angesammelt werden, zurück und werden in denselben mit Chlorbariumlösung völlig ausgefällt.

Die Prüfung der Messutensilien und chemischen Reagentien.

I. Die Prüfung der Messutensilien auf Richtigkeit.

Von

Dr. Böckmann.

Während die Prüfung der chemischen Reagentien durch das vortreffliche Buch von Krauch[1]) ganz bestimmte Vorschriften und Untersuchungsprincipien erhalten und in Folge dessen auch rasch allgemeinere Verbreitung gefunden hat, fehlt es für die nicht minder wichtige Prüfung der Messutensilien bisher an solchen allgemein, wenn auch nur stillschweigend angenommenen und in einer Druckschrift jedermann zugänglich gemachten Prüfungsmethoden. Ja die technischen Laboratorien, welche regelmässige Prüfungen ihrer sämmtlichen Messutensilien auf Richtigkeit vornehmen, dürften augenblicklich noch gewiss in der Minorität sein. So lange es aber nicht zum feststehenden Grundsatze aller Laboratorien geworden ist, bei jedem Bezug chemischer Reagentien und chemischer Messutensilien eine geeignete, wenn auch in vielen Fällen zweckmässig abgekürzte Controle sämmtlicher einzelner Objecte vorzunehmen, so lange haben wir eben einen nicht zu Recht bestehenden Zustand.

Das Bedürfniss nach gut controlirten, zuverlässigen und im Handel beziehbaren Messutensilien hat sich indessen in den letzten Jahren immer mehr geltend gemacht. Es würde aber sicherlich schon längst zu weit lebhafterem Ausdrucke gelangt sein, wenn eben jedes Laboratorium regelmässig sich von der Richtigkeit seiner bezogenen Thermometer, Aräometer, Büretten, Pipetten und Messflaschen (Literkolben) überzeugte. Der solideste Ruf einer Handlung chemisch-physikalischer Utensilien bietet augenblicklich keine absolut sichere Gewähr dafür, dass man correcte Messutensilien erhält. Diese Firmen sind ja auch in den selteneren Fällen die Verfertiger

[1]) „Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit". 2. Aufl. Berlin **1891.** Julius Springer.

der Messutensilien, und da die regelrechte Controle der Laboratorien fehlt, so fehlt die nachhaltige Reclamation und damit der Antrieb für die Handlung zur eigenen scharfen Controle und Reclamation.

Wer gewohnt ist, regelmässig solche Controle vorzunehmen, weiss, wie oft die verschiedenen Messutensilien auch bescheideneren Anforderungen nicht entsprechen. Geradezu enorme Fehler zeigen zuweilen beispielsweise die billigeren Aräometer, wie sie in allen chemischen Fabriken massenhaft verbreitet sind. Ich gebe hier das Prüfungsresultat von einem Dutzend solcher in $^1/_{10}{}^0$ getheilten Aräometer an, wobei ich die beobachteten Differenzen von dem richtigen Grad mit +, resp. — anführe.

$+ 0{,}15, + 0{,}40, + 0{,}50, + 0{,}30, + 0{,}20, \pm 0{,}0, + 0{,}10, + 0{,}30, + 0{,}30, \pm 0{,}0, + 0{,}20, + 0{,}30.$

Aber auch beste Aräometer aus besten chemischen Handlungen bezogen, ergaben mir oft entschiedene Unrichtigkeiten. Ich führe hierfür als Beispiel das Ergebniss der Controle von 10 solchen Aräometern (ebenfalls in $^1/_{10}{}^0$ getheilt) an.

Dreimal ± Null, dreimal +, resp. — 0,05, einmal + 0,10, zweimal +, resp. — 0,15 und einmal + 0,20.

Wie viele in ihren Angaben geradezu gräuliche Thermometer fristen unbeanstandet jahrelang ihr Dasein in technischen Laboratorien! Die Entschuldigung, dass solche unrichtige Thermometer ja nur für die Temperaturangaben der Trockenschränke u. dgl. dienen, ist nicht stichhaltig. Und wie oft wird dies auch vergessen und ein solches Thermometer mit vielleicht $1^1/_2$—2^0 Differenz von den richtigen Angaben zu Schmelzpunktsbestimmungen, zu Ermittelungen der Normaltemperatur u. dgl. benutzt! Auch bei den Thermometern, gerade so wie Aräometern, Büretten, Pipetten und Messkolben laute desshalb die Parole „unter allen Umständen keinen Schund, sondern nur wirklich gute Waare im Laboratorium dulden!“

Natürlich wird man bei Bemessung der zulässigen Fehlergrenzen für technische Laboratorien wesentlich mildere Normen aufstellen können, als für streng wissenschaftliche Versuche. So sind beispielsweise die von Winkler[1]) als durchschnittlich zulässig angegebenen Schwankungen von

0,010 g	bei der	10	ccm	-Pipette
0,040 -	- -	50	-	-
0,050 -	beim	250	-	-Messkolben
0,070 -	-	500	-	-
0,100 -	-	1000	-	-

nach meinen Erfahrungen mit dem augenblicklich im Handel cursirenden Materiale für den Massengebrauch in technischen Laboratorien, wo oft ein

[1]) „Die Maassanalyse“. Freiberg 1883 S. 19.

halbes hundert Büretten, Pipetten, Messkolben und darüber gleichzeitig in Gebrauch stehen, zu enge bemessen. Man müsste zu viele Waare als unbrauchbar opfern, ohne dass dies zur Erreichung technisch genauer Resultate nothwendig wäre. Mit Recht sagt Winkler (l. c.): „Uebrigens ist solche (absolut genaue) Uebereinstimmung nicht unbedingtes Erforderniss; es kann der Wasserinhalt eines Literkolbens statt 1000 g recht wohl einmal 999 g wiegen und es hat dies nichts auf sich, wenn auch nur der Inhalt der übrigen Messgefässe kleiner und zwar im nämlichen Verhältnisse kleiner ist."

Der technische Chemiker wird auch heute schon, wo hinsichtlich der Genauigkeit der chemischen Messutensilien keineswegs ideale Zustände herrschen, mit leichter Mühe unter den von ihm controlirten Objecten eine genügende Anzahl solcher auswählen können, die auch grösseren Ansprüchen an Genauigkeit genügen und die er sich desshalb für seine eigenen Arbeiten, resp. für den möglichste Genauigkeit erfordernden Theil seiner Arbeiten reservirt. Für die übrigen „technischen Analysen" im engeren Sinne, wo man höchste Genauigkeit nicht zu erstreben hat, genügen aber Messutensilien mit relativ geringerer Genauigkeit. Ich schlage vor, vorläufig für technische Analysen folgende Fehlergrenzen als gestattet anzunehmen.

Für Pipetten von:

	1	2	5	10	20	25 Cubikcentimetern
±	0,002	0,004	0,010	0,020	0,040	0,050

Dies würde also ± $^1/_{500}$ des Volumens entsprechen.

Für die grösseren Volumina als 25 (seien es nun Pipetten, Büretten oder Messkolben) dürfte $^1/_{1000}$ des Volumens als zulässige äusserste Fehlergrenze für technische Analysen zu gestatten sein. Man hätte also bei einem Volumen von:

	50	100	200	250	400*)	500	800*)	1000	1500	2000
±	0,05	0,10	0,20	0,25	0,40	0,50	0,80	1,00	1,50	2,00

Was dann nicht innerhalb dieser Fehlergrenzen fällt, muss verworfen werden. Sowie einmal erst die beständige, regelrechte Controle der sämmtlichen Messutensilien der Laboratorien eingeführt sein wird — was sie augenblicklich noch keineswegs ist —, wird man wohl auch die Ansprüche an die Exactheit der Messgefässe entsprechend erhöhen können. Man hüte sich aber, in dieser Beziehung für die technischen Analysen zu strenge Anforderungen zu stellen, die lediglich das Arbeitsmaterial unnöthig vertheuern und die technischen Chemiker von der beständigen eigenen Controle abschrecken würden. Derartige Prüfungsmethoden müssen, falls sie

*) C. Desaga, Heidelberg, fertigt auf meine Veranlassung Messkolben von 400 und 800 ccm an, die ein bequemes Arbeiten mit 1 resp. 10 g Substanz (1,25, resp. 12,5 zu 1000, resp. 500 und hiervon 800, resp. 400 ccm) gestatten.

allgemeine Anwendung in den technischen Laboratorien finden sollen, möglichst einfach sein. Detaillirte, peinlich genaue Arbeitsvorschriften bleiben den amtlichen Prüfungsstätten allein vorbehalten.

Wir besprechen nun der Reihe nach einfache, aber für den technischen Gebrauch vollkommen genügende Prüfungen der Thermometer, Messkolben, Aräometer, Büretten und Pipetten auf ihre Richtigkeit.

a. Thermometer.

Seit dem Jahre 1885 übernahm die kaiserliche Normal-Aichungs-Commission die amtliche Prüfung von Quecksilberthermometern in grösserem Umfange. Diese Befugniss wurde zwei Jahre später der neu in's Leben getretenen Physikalisch-technischen Reichsanstalt, Abtheilung II übertragen[1]).

Die Prüfung von Thermometern für höhere Temperaturen hat erst seit Einführung des von dem glastechnischen Laboratorium (Schott u. Gen.) in Jena hergestellten Normalthermometer-Glases erheblich an Bedeutung gewonnen. Durch die nunmehr fast allgemein gewordene Verwendung dieses Glases bei der Herstellung besserer Thermometer ist es erst möglich geworden, eine bestimmte Unveränderlichkeit der thermometrischen Angaben auf Jahre hinaus zu gewährleisten. Es ist das Verdienst von Rudolf Weber, zuerst auf die Beziehungen der chemischen Zusammensetzung des Glases zur thermischen Nachwirkung hingewiesen und gezeigt zu haben, dass man entweder ein reines Kaliglas oder ein reines Natronglas zur möglichsten Vermeidung genannter unangenehmen Erscheinungen für Anfertigung der Thermometer wählen müsse.

Seit dem Jahre 1887 etwa werden von der Firma Warmbrunn, Quilitz und Co. in Berlin auf Veranlassung von Allihn[2]) amtlich geprüfte Normalthermometer von 0—50°, 0—100°, 0—200° und 0—360° mit verschieden feiner Theilung hergestellt. Das zu diesen Thermometern verwendete Jenaer Normalglas hat nach Allihn[3]) die Schmelzungsnummer XVI^{III} und folgende Zusammensetzung:

Zinkoxyd	7	Procent.
Calciumoxyd	7	-
Natron	$14^1/_2$	-
Thonerde	$2^1/_2$	-
Borsäure	2	-
Kieselsäure	67	-

[1]) Vergl. Wiebe, „Ueber die amtliche Prüfung von Thermometern", Z. anal. Chem. **1891**, 1.

[2]) Chem. Z. **1888**, 1555.

[3]) Z. anal. Chem. **1889**, 436.

Das auf Weber's Veranlassung von Greiner und Friedrichs in Stützerbach hergestellte Thermometerglas zeigt zwar ebenfalls ein gutes Verhalten, steht jedoch dem Jenaer Glase nach.

Die sogenannten Nachwirkungserscheinungen[1]) äussern sich theils in einer vorübergehenden Erniedrigung, theils in einer bleibenden Erhöhung des Eispunktes. Die erstere tritt jedesmal ein, wenn ein Thermometer einige Zeit erhitzt und darauf schnell abgekühlt wird. Das gläserne Quecksilbergefäss, welches beim Erhitzen ausgedehnt worden ist, nimmt erst nach und nach seine alte Gestalt wieder an. Sobald dies geschehen, hat auch der Nullpunkt wieder seine frühere Lage erreicht. Die Ausgleichung der vorübergehenden Erniedrigung findet bei Thermometern aus Jenaischem Normalglase schon nach 2 bis 3 Tagen, bei solchen aus anderen Glassorten erst nach Wochen oder Monaten statt. Es beträgt die Depression des Eispunktes nach Erwärmung auf 100° bei Thermometern aus Jenaer Glas durchschnittlich nur etwa 0,06°, während sie bei Thermometern aus dem gewöhnlichen Thüringer Glas mehr als den zehnfachen Betrag erreichen kann.

Die Erhebung („der Anstieg") des Eispunktes wird durch den Ausdehnungsrest verursacht, welcher in dem Quecksilbergefäss von der hohen Erhitzung bei der Anfertigung her noch vorhanden ist und nur sehr allmählich (nach Jahren) verschwindet. Der Anstieg des Eispunktes beträgt bei Jenaer Normalglas durchschnittlich 0,03° nach 3 Jahren, bei gewöhnlichem Thüringer Glas das Zehnfache dieses Betrages.

Aus den neueren Untersuchungen von Allihn geht hervor, dass man durch 30stündiges Erhitzen der Thermometer aus Jenaischem Glas auf etwa 300° bei der Anfertigung die so überaus störende Erhöhung des Eispunktes, die sonst während des Gebrauches allmählich eintritt, auf einmal herbeiführen kann. Die Firma Warmbrunn, Quilitz und Co. unterwirft in Folge dessen alle ihre Normalthermometer vor Herstellung der Scala einer solchen 30stündigen Erhitzung auf 300°[2]).

Die Prüfung der Thermometer auf diese Nachwirkungserscheinungen fällt also zusammen mit der Ermittelung des Eispunktes, welche auf folgende einfache Weise geschieht. Man füllt einen grossen Trichter, unter welchem ein Becherglas zur Aufnahme des abtropfenden Wassers steht, mit klein zerstossenem Eis und führt in letzteres das Thermometer derart ein, dass gerade noch sein Nullpunkt deutlich ablesbar herausragt. Man lässt das Thermometer etwa 15 Minuten im Eise stehen, dann liest man (am besten mittelst eines Kathetometers) ab.

---

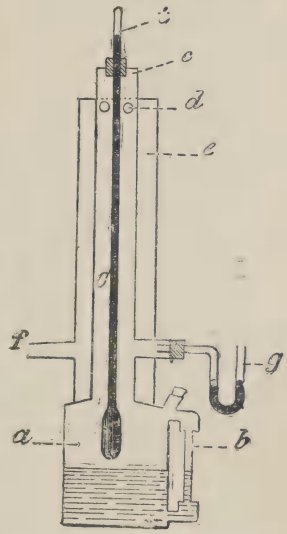
[1]) Vergl. Pernet in Carl's Rep. der physikal. Technik **11,** 308; Z. anal. Ch. **1883,** 67; Allihn, ibidem **1889,** 435 u. **1890,** 381.

[2]) Ueber das „Ansteigen des Eispunktes" siehe Crafts (C. r. **91, 94, 95**), Wiebe (Z. f. Instrumentenkunde **1888,** 373), R. Weber (D. Chem. Z. v. 9. Oct. 1888), Allihn (Z. anal. Chem. **1890,** 381).

Die Bestimmung des Siedepunktes pflegt man in den technischen Laboratorien in bekannter Weise vorzunehmen, indem man in einem geeigneten Destillationsgefässe (z. B. einem grösseren Fractionirkolben), in welches das zu prüfende Thermometer mit einem möglichst grossen Theile seiner Scala hineinragt, Wasser zum Sieden erhitzt und im Uebrigen wie weiter unten verfährt. Selbstverständlich hat man auch bei einer derartigen einfachen, mehr improvisirten Ermittelung des Siedepunktes die Siedetemperatur des Wassers bei dem auf 0° reducirten Barometerstande zu vergleichen mit der gefundenen Versuchszahl.

Die exacte Prüfung des Siedepunktes[1]) wird wie folgt vorgenommen. Man bringt das Thermometer in ein sog. Hypsometer, in dem es ganz von strömendem Dampf umgeben ist, so dass nur der Scalentheil von 90° bis 100° aus dem Apparat heraussieht.

Fig. 41.



Dieser Dampfentwickler (Fig. 41) besteht aus einem Siedegefäss (*a*) mit Wasserstandszeiger (*b*), in dem Wasser zum Kochen gebracht wird, und einem darauf gesetzten Cylinder (*c*) für das Quecksilberthermometer (*t*). Dieser Cylinder ist mit einem Dampfmantel (*e*) umgeben, um jede Abkühlung von aussen her zu verhindern. Der in *a* entwickelte Dampf strömt in *c* in die Höhe, dann durch die Oeffnungen *d* in den Dampfmantel *e* und verlässt diesen bei *f*. Ausserdem ist ein Manometer (*g*) angebracht, um eine Ueberhitzung zu vermeiden. Die Kugel des Thermometers darf nicht in das Wasser tauchen, da siedendes Wasser keine constante Temperatur hat, sondern muss frei im strömenden Dampf hängen. Man kocht 10 Minuten, worauf man den Siedepunkt des Thermometers, den Barometerstand und die Temperatur der Luft an einem beim Barometer hängenden Thermometer abliest.

Wegen der Ausdehnung der Quecksilbersäule durch die Wärme (Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers für 1° und 1 mm = 0,00018 mm) hat man zunächst den Barometerstand auf 0° zu reduciren[2]) und alsdann mit Hülfe beistehender Tabelle den diesem reducirten Barometerstand entsprechenden Siedepunkt des Wassers aufzusuchen und mit Hülfe dieser und der bei der

---

[1]) Emmerich u. Trillich, „Anleitung zu hygienischen Untersuchungen". München, M. Rieger, **1889** S. 5.

[2]) Im 3. Bande dieses Werkes findet sich eine diese Reduction der Barometerstände auf 0° ersparende Tabelle angegeben.

Prüfung des Thermometers direct gefundenen Zahl, falls beide nicht absolut übereinstimmen, die entsprechende Correctur für den Siedepunkt anzubringen.

Siedepunkte des Wassers
bei verschiedenen Barometerständen (nach Regnault).

mm	° Cels.	mm	° Cels.	mm	° Cels.	mm	° Cels.
580	92·62	677	96·80	710	98·11	743	99·37
585	84	8	84	1	15	4	41
590	93·07	9	88	2	19	5	44
595	30	680	92	3	22	6	48
600	52	1	96	4	26	7	52
605	75	2	97·00	5	30	8	56
610	97	3	04	6	34	9	59
615	94·19	4	08	7	38	750	63
620	41	5	12	8	42	1	67
625	62	6	16	9	46	2	71
630	84	7	20	720	50	3	74
635	95·05	8	24	1	53	4	78
640	27	9	28	2	57	5	82
645	48	690	32	3	61	6	85
650	69	1	36	4	65	7	89
655	90	2	40	5	69	8	93
660	96·10	3	44	6	73	9	96
1	14	4	48	7	76	760	100·00
2	19	5	52	8	80	1	04
3	23	6	56	9	84	2	07
4	27	7	60	730	88	3	11
5	31	8	64	1	92	4	15
6	35	9	68	2	95	5	18
7	39	700	72	3	99	6	22
8	43	1	76	4	99·03	7	26
9	47	2	79	5	07	8	29
670	51	3	83	6	11	9	33
1	55	4	87	7	14	770	37
2	59	5	91	8	18	775	55
3	64	6	95	9	22	780	73
4	68	7	99	740	26		
5	72	8	98·03	1	29		
6	76	9	07	2	33		

Beispiel. Ein Laboratoriumsthermometer zeigte den Siedepunkt 98,2°; der Barometerstand war 713 mm, die Temperatur des am Barometer befindlichen Thermometers +15°.

Der auf 0° reducirte Barometerstand ist demnach

$$713 - (713 \times 0{,}00018 \times 15) = 713 - 1{,}9 = 711{,}1 \text{ mm}.$$

Nach unserer Tabelle ist die Siedetemperatur

bei 711 mm 98,15°
- 712 - 98,19°

also bei $711{,}1 \text{ mm} = 98{,}15 + 1 \times 0{,}004 = 98{,}154°$.

Da unser Thermometer 98,20° zeigt, so zeigt es 0,05° zu hoch, die Correctur für den Siedepunkt ist also —0,05°.

Bei den Thermometern für den gewöhnlichen Laboratoriumsgebrauch kann man es bei der Prüfung des Eis- und Siedepunktes bewenden lassen. Handelt es sich aber um feinere Thermometer, so hat man noch die Prüfung der Punkte des Fundamentalabstandes[1]) vorzunehmen.

Man versteht darunter die Prüfung der Richtigkeit der Grade zwischen 0 und 100 durch Vergleichung mit einem Normalthermometer (am besten aus Jenaer Normalglas).

Man bringt die beiden Thermometer in ein ca. 10 Liter haltendes Holzgefäss mit Wasser und zwar so, dass die Kugeln in gleicher Höhe und von Boden und Wandungen 10 cm weit entfernt sind, mischt das Wasser durch Einblasen von Luft mittelst eines Schlauches gut durch und beobachtet nach 10 Minuten den Stand beider Thermometer. Dann giesst man warmes Wasser zu, mischt gut durch und beobachtet wieder nach 10 Minuten etc.

Das Ablesen geschieht am besten mittelst Kathetometers. Die Ablesungen notirt man dann und berechnet daraus, falls sich Abweichungen zeigen, eine Correctionstabelle. Falls sich zwischen 2 Punkten Abweichungen in den Angaben zeigen, macht man entweder eine dritte Beobachtung zwischen beiden Punkten oder man verfährt folgendermaassen:

Man habe z. B. gefunden, dass das zu prüfende Thermometer bei 10° vom Normalthermometer um +0,1° abweicht, bei 20° aber um +0,4°. Zweifellos verändert das Thermometer somit zwischen 10 und 20° seine Angaben.

Man nimmt nun an, die Grösse der Aenderung vertheile sich gleichmässig über den ganzen Zwischenraum. Von 10 bis 20° ändert sich die Correctur von 0,1° auf 0,4°, also um $^4/_{10}$. Es werden nun im Zwischenraum von 10° bis 20° Punkte liegen, bei denen die Correctur 0,2° und 0,3° beträgt. Man findet diese Punkte rechnerisch, indem man den Abstand von 10° bis 20° in 4 Th., entsprechend der Aenderung um $^4/_{10}$ theilt, also $10 : 4 = 2{,}5°$; nach je 2,5° verändert sich die Correctur demnach um 0,1°.

Die	Correctur	0,1°	reicht	von	10°	bis	10°	+ 2,5° = 12,5°
-	-	0,2°	-	-	12,6°	-	12,5° + 2,5° = 15,0°	
-	-	0,3°	-	-	15,1°	-	15,0° + 2,5° = 17,5°	
-	-	0,4°	-	-	17,6°	-	20,0°	

Zu solchen Correcturen dürfen aber so weit abliegende Temperaturdifferenzen, wie von 10° bis 20°, nicht benutzt werden, in diesem Falle müsste vielmehr eine Ablesung mindestens bei 15° oder je nach dem Zweck von Grad zu Grad eingeschoben werden.

---

[1]) Emmerich u. Trillich l. c. S. 8.

Beispiel. Es wurden die folgenden Ablesungen gemacht:

Normal-	zu controlirendes Thermometer	Correctur
0	0	±0
5,7	5,6	+0,1
10,4	10,0	+0,4
15,4	15,2	+0,2
21,5	21,3	+0,2
26,1	26,0	+0,1
29,8	30,0	−0,2

Man erhält hieraus eine Correctionstabelle durch folgende Rechnungen:

von 0° bis	$\frac{0+5{\cdot}6}{2}$	= 2·8°	die	Correctur	± 0	
- 2·9° -	5·6°		-	-	+ 0·1	
- 5·7° -	$\left(5{\cdot}6+\frac{10-5{\cdot}6}{4}\right)$	= 6·7°	-	-	+ 0·1	
- 6·8° -	(6·7 + 1·1)	= 7·8°	-	-	+ 0·2	
- 7·9° -	(7·8 + 1·1)	= 8·9°	-	-	+ 0·3	
- 9·0° -	10°		-	-	+ 0·4	
- 10·1° -	$\left(10+\frac{15{\cdot}2-10}{3}\right)$	= 11·7°	-	-	+ 0·4	
- 11·8° -	(11·7 + 1·7)	= 13·4°	-	-	+ 0·3	
- 13·5° -	15·2°		-	-	+ 0·2	
- 15·3° -	21·3°		-	-	+ 0·2	
- 21·4° -	$\left(21{\cdot}3+\frac{26-21{\cdot}3}{2}\right)$	= 23·6°	-	-	+ 0·2	
- 23·7° -	26°		-	-	+ 0·1	
- 26·1° -	$\left(26+\frac{30-26}{4}\right)$	= 27°	-	-	+ 0·1	
- 27·1° -	(27 + 1)	= 28°	-	-	± 0	
- 28·1° -	(28 + 1)	= 29°	-	-	− 0·1	
- 29·1° -	30°		-	-	− 0·2	

Daraus ergiebt sich durch Zusammenfassung der gleichen Correcturen die folgende Correctionstabelle:

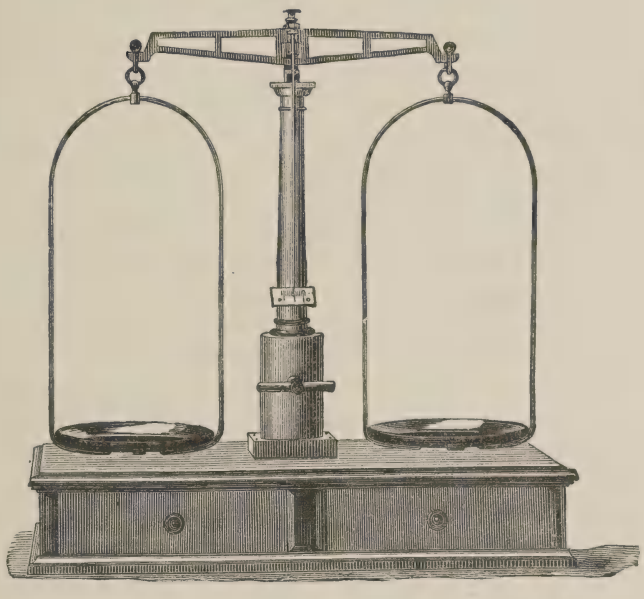
Von 0°	bis	2,8°	ist einzutragen	t ±0°
- 2,9°	-	6,8°	- -	- +0,1°
- 6,9°	-	7,9°	- -	- +0,2°
- 8,0°	-	9,0°	- -	- +0,2°
- 9,1°	-	11,7°	- -	- +0,4°
- 11,8°	-	13,4°	- -	- +0,3°
- 13,5°	-	23,6°	- -	- +0,2°
- 23,7°	-	27,0°	- -	- +0,1°
- 27,1°	-	28,0°	- -	- ±0°
- 28,1°	-	29,0°	- -	- −0,1°
- 29,1°	-	30,0°	- -	- −0,2°

b) Messkolben.

Die Prüfung derselben ist ausserordentlich einfach, wenn man sich — was ich zur Ausführung derartiger Versuche für fast unumgänglich nothwendig halte — einer Wage, die bei einer Tragkraft von 5 kg mindestens noch 0,05 g (also den hunderttausendsten Theil ihrer Maximalbelastung) anzeigt, bedient.

Eine solche geeignete Wage ist beispielsweise No. 1989 im Preisverzeichnisse von C. Desaga, Heidelberg, angeführt. Dieselbe hat bei einer Tragkraft von 5 kg eine Säulenhöhe von 52 cm; die abnehmbaren Schalen

Fig. 42.



haben 22 cm Durchmesser und kostet diese Wage in sehr eleganter Ausstattung (Fig. 42) mit Kasten Mk. 80, ohne Kasten Mk. 65. Die Empfindlichkeit ist in der Regel noch eine beträchtlich grössere als garantirt. Ausser dem Kasten noch mit elegantem Glaskastenaufsatz versehen, kosten diese Wagen, welche bis zu 20 kg Maximalbelastung bei entsprechend höheren Preisen geliefert werden, je nach Grösse Mk. 25—50 mehr. Hat man diesen Glaskastenaufsatz nicht dazu gekauft, so versäume man es nicht, in solchen technischen Laboratorien, wo keine vor Säuredämpfen etc. geschützte besondere Räume für Aufstellung der Wagen vorhanden sind, diese Wage sofort nach Gebrauch in einen geeigneten Schrank oder dgl. zu stellen,

weil sonst unfehlbar nach kurzer Zeit die Empfindlichkeit Noth gelitten haben würde.

Da eine derartige Tarirwage zu einer ganzen Reihe anderer chemischer Arbeiten höchst praktisch ist, so kann ich nur wiederholt empfehlen, sich eine solche anzuschaffen. Man erleichtert sich damit die zahlreichen Prüfungen der Messkolben ganz ausserordentlich. Hat man eine solche Wage nicht zur Verfügung, so muss man sich damit helfen, dass man mittelst einer vorher geprüften und möglichst exacten 50- und 100 ccm-Pipette den Raum der verschiedenen Messkolben entsprechend oft ausmisst und alsdann mit solchen controlirten Messkolben von 200, 250, 400 ccm etc. die grösseren Kolben von 800, 1000, 1500, 2000 ccm controlirt. Es braucht nicht betont zu werden, wie mühsam und relativ unzuverlässig hierdurch diese Prüfungen werden, wenn man Dutzende von Messkolben auf einmal zu controliren hat, was beim Massenbezuge grosser technischer Laboratorien der Fall sein wird.

Will man eine grössere Zahl Messkolben prüfen, so hält man sich eine oder mehrere grössere Flaschen mit auf 17,5° gebrachtem, destillirtem Wasser bereit, füllt die vorher vollkommen getrockneten und der Reihe nach genau abgewogenen und mit ihrem Taragewicht notirten Messkolben wieder der Reihe nach mit destillirtem Wasser von 17,5° (eine Differenz von $\pm 0{,}5°$ in der Temperatur des Wassers ist im Nothfalle noch zulässig) und bestimmt die Gewichtszunahme, hierdurch also auch den Rauminhalt der Kolben bis zur Marke. Werden dabei die auf S. 178 angegebenen äusserst zulässigen Fehlergrenzen überschritten, so sind die betreffenden Messkolben zu verwerfen.

Nicht selten ziehen Laboratorien vor, die Messkolben ohne angebrachte Marke zu beziehen und die exacte Ausmessung sowie die Anbringung der Marke selbst vorzunehmen.

Es haben sowohl der Verein deutscher Eisenhüttenleute als der Vorstand der deutschen Gesellschaft für angewandte Chemie bei der physikalisch-technischen Reichsanstalt die Aichung von Messflaschen, Büretten und Pipetten beantragt[1]).

Bereits im October 1890 regte die kaiserl. Normal-Aichungs-Commission die Frage an, ob es nicht an der Zeit sei, für die Maassanalyse statt des jetzt gebräuchlichen Mohr'schen Liters das wahre Liter als Maasseinheit einzuführen[2]).

Es seien der genannten Commission Anträge zugegangen, Messflaschen, Büretten und Pipetten amtlich zu prüfen und zu beglaubigen; es erscheine ihr aber nicht thunlich, „dass im Widerspruch zur Maass- und Gewichts-

---

[1]) Z. angew. Chem. **1891,** 159.

[2]) Vergl. den Aufsatz von Prof. Ost in Chem. Z. **1890,** 1747.

ordnung und zu den Vorschriften der Commission ein Gefäss als ein Liter beglaubigt werde, welches um etwa 2 ccm grösser als ein (wahres) Liter sein solle".

Das wahre Liter erhält man durch Abwägen von destillirtem Wasser von + 4° C. im luftleeren Raume mittelst eines Kilogrammgewichtes. Bringt man, wie das jetzt zur Herstellung einer Literflasche nach Mohr geschieht, auf die eine Schale einer Wage eine leere Glasflasche nebst einem Messingkilogramm und tarirt, entfernt dann das Kilogrammgewicht und füllt dafür Wasser von + 17,5° C. in die Flasche, bis wieder Gleichgewicht in der Luft hergestellt ist, so ist der vom Wasser erfüllte Raum grösser als ein Liter. Da das Wasser sich beim Erwärmen von + 4° auf 17,5°, von 1 Vol. auf rund 1,00126 Vol. ausdehnt, so ist das „Mohr'sche" Liter, wegen Abwägens bei 17,5° statt bei 4°, um 1,26 ccm zu gross. Es ist ferner um den weiteren Betrag zu gross, welcher sich aus den Gewichten der durch die Flasche und das Kilogrammgewicht verdrängten ungleichen Luftmengen ergiebt. Die durch ein Kilogramm Wasser verdrängte Luft wiegt im Mittel 1,20 g, die durch das Messingkilogramm (spec. Gew. 8,4) verdrängte Luft $\frac{1,20}{8,4} = 0,14$ g; mithin sind wegen Vernachlässigung des Luftgewichtes 1,20—0,14 = 1,06 g Wasser zu viel abgewogen worden. Danach wäre das Mohr'sche Liter um 1,26 + 1,06 = 2,32 ccm grösser als das wahre Liter. Endlich fordert die Normal-Aichungs-Commission noch, ihren Grundsätzen gemäss, dass das geprüfte Gefäss den angenommenen Fassungsraum bei 0° besitze; in Folge dessen sind für die Zusammenziehung des Glasgefässes von 17,5 bis 0° abzuziehen 0,44 ccm, so dass das neu einzuführende wahre Liter um 1,88 ccm kleiner werden würde als das jetzige Mohr'sche. Um das wahre Liter nach dem Mohr'schen Abwägeverfahren herzustellen, sind statt 1 kg nur 998,12 g Messinggewichte auf die Wagschale zu legen.

c. Aräometer[1]).

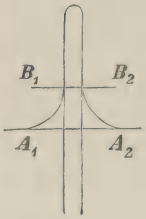
Hat man sich mittelst der einfachen Prüfungen, wie sie unter b beschrieben wurden, von der Richtigkeit seiner Messkolben überzeugt, so ist die (ja nie zu versäumende!) Prüfung der Aräometer eine ebenso einfache Sache. Man wählt für die Aräometer — seien dieselben nun solche mit willkürlicher oder rationeller Scala, sog. Densimeter — Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure (oder auch Lösungen von reinem Salz u. dgl.), resp. unverdünnte concentrirte Schwefelsäure für die Dichtigkeiten über Eins und Mischungen aus Wasser und Alkohol, bezw. aus Benzin und

[1]) Vergl. Weinstein, „Ueber die Bestimmung von Aräometern". Berlin, Julius Springer

Petroleum für Dichtigkeiten unter Eins, ermittelt in geprüften Messkolben das wirkliche Gewicht und hieraus das wirkliche specifische Gewicht dieser auf 17,5° abgekühlten, resp. erwärmten Flüssigkeiten und vergleicht diese Angaben mit den direct durch die betreffenden Aräometer erhaltenen, event. unter Benutzung der Tabellen, welche die verschiedenen üblichen Grade auf specifisches Gewicht umrechnen.

Dass die Aräometer vor ihrer Prüfung auf's Sorgfältigste mit Wasser zu reinigen und abzutrocknen sind, dass das Einsinkenlassen derselben in die Flüssigkeit vorsichtig und dass das Ablesen von unten in der Höhe des Flüssigkeitsspiegels $A_1 A_2$, nicht bei $B_1 B_2$ zu erfolgen hat, darf als selbstverständlich vorausgesetzt werden.

Fig. 43.



Nach meinem Vorschlage möge man für zu genaueren Bestimmungen dienende, in $^1/_{10}$° getheilte Aräometer eine Differenz von ± 0,05° gegen die richtigen Angaben, bei Aräometern für die technische Fabrikscontrole einen Fehler von ± 0,1° gestatten, wobei man aber diese Correctur auf dem Instrumente durch eine entsprechende Etikette vermerkt. Ich halte auch für diese technische tägliche Controle die mit eingeschmolzenem Thermometer versehenen Aräometer für zweckmässiger als die kein Thermometer besitzenden, weil dies das einzige Mittel ist, einen gewöhnlichen Arbeiter an die so nothwendige Berücksichtigung der Normaltemperatur, resp. eigener Correctionstabellen für davon abweichende Temperaturen bei seinen Ablesungen zu gewöhnen.

d) Büretten.

Sehr wesentlich zum Erhalten exacter Resultate ist die vorherige sorgfältige Reinigung der Bürette. Atwater und Woods[1]) füllen zu diesem Zwecke die Büretten mit einer starken Alkalilauge, lassen sie einige Minuten stehen, dann leer laufen, waschen mit Wasser, dann mit Salzsäure, wieder mit Alkali und wieder mit Wasser aus und fahren damit so lange fort, bis beim Auslaufen von Wasser keine einzelnen Tropfen mehr an den Wandungen haften bleiben. Auch mit Chromsäure und Schwefelsäure erhielten die Verfasser gute Resultate. Sie geben dann schliesslich noch die ihnen von der Firma für Präcisionsmechanik Fauth und Co. in Washington mitgetheilte Reinigungsmethode (Behandlung mit Salpetersäure, dann mit Wasser, zuletzt mit Aether) an. — C. Mohr[2]) empfiehlt zur Reinigung der Büretten, dieselben mit einer ziemlich starken Chamäleonlösung gefüllt 1—2 Tage stehen zu lassen, sie dann zu entleeren und mit verdünnter Salzsäure und Wasser auszuwaschen.

[1]) Journ. of analytical chemistry **1**, 373; Z. anal. Chem. **1888**, 494.
[2]) Chem. Z. **11**, 561.

Möge Jeder die ihm am besten zusagende Art der Reinigung wählen, auch dieselbe — wenn es der zu erreichende Zweck erlaubt — entsprechend vereinfachen, nur ist absolut darauf zu sehen, dass beim langsamen Abfliessen des destillirten Wassers keine sofort sichtbaren Tropfen an den Wandungen der Bürette hängen bleiben. Man wende bei diesen Prüfungen stets einen beim Abfliessen oder Zufliessen des Wassers in der Bürette leicht und genau senkrecht mitgleitenden, nicht zu grossen und nicht zu kleinen Schwimmer an, dessen Stand man zweckmässig mit Hülfe einer Lupe möglichst genau abliest. Man lasse das möglichst genau 17,5° warme destillirte Wasser möglichst langsam und gleichmässig aus der Bürette ausfliessen und warte, wenn der gewünschte Standpunkt der Marke des Schwimmers erreicht ist, nochmals etwa $1^1/_2$ Minuten, bevor man abliest.

Natürlich kann keine Rede davon sein, dass man jene zahlreichen, zu den gewöhnlichen titrimetrischen Prüfungen der Titrirjungen dienenden Büretten von 1 zu 1, oder auch nur von 5 zu 5 ccm prüft. Derartige Büretten zu technischem Gebrauch prüft man zweckmässig wie folgt.

Als Aufnahmegefässe für das abgeflossene zu wägende Wasser empfehlen sich hier wie auch bei der Prüfung der Pipetten vorher sorgfältig getrocknete 100 ccm-Kolben mit eingeschliffenem Stöpsel und mit breitem Halse. Man prüft nun zunächst bei einer 50 ccm-Bürette den ganzen Raum zwischen 0 und 50 ccm auf Richtigkeit, indem man diese ganze Flüssigkeitsmenge auf einmal abfliessen lässt und wägt. Findet man grössere Differenzen, als auf S. 178 angegeben, so kann man sich alles Weitere sparen und hat die Bürette als unbrauchbar auszuscheiden[1]). Besteht die Bürette diese erste Fundamentalprüfung, so prüft man den Raum zwischen 0 und 25 ccm und zwar wieder durch einmaliges Abfliessenlassen. Sodann kommt etwa 0—10, 10—25, 25—40 und 40—50 an die Reihe. Oft wird man es auch schon mit weniger Prüfungen bewenden lassen können. Wenn beispielsweise Büretten stets für einen und denselben Zweck benutzt wurden, wo man stets zwischen 24 und 25 oder zwischen 49 und 50 ccm der betreffenden Normalflüssigkeit verbraucht, so ist offenbar die wichtigste Prüfung in diesem Falle, ob die Bürette von 0—25, resp. von 0—50 ccm richtige Angaben macht und kann man sich einige der obigen weiteren Prüfungen sparen. Man hüte sich überhaupt, zu strenge Anforderungen in dieser Beziehung an die Zeit des technischen Chemikers zu stellen, sonst werden diese Prüfungen sich niemals rasch und allgemein einbür-

[1]) Ich möchte hier aber doch bemerken, dass bei dem augenblicklichen Zustande, wo eine beständige Controle der in Gebrauch genommenen Büretten leider eher noch die Ausnahme bildet, die von mir angegebene zulässige Fehlergrenze von ± 0,05 für 50 ccm-Büretten fast etwas zu rigoros erscheint, namentlich wenn es sich um Büretten „für techn. Gebrauch“ handelt.

gern. Niemand wird dem Vorstande eines technischen Laboratoriums oder seinen zuverlässigeren Gehülfen zumuthen, beim Neubezug von 40 „Büretten zu technischem Gebrauch“ jede einzelne Bürette von 1 zu 1 ccm, oder auch nur von 10 zu 10 ccm zu prüfen, also mindestens 2000, resp. 200 Einzelprüfungen auszuführen. Es wird in diesem Falle schon sehr viel gewonnen, wenn die Richtigkeit von 0—50 und 0—25 ccm controlirt wird, was immerhin die ganz respectable Zahl von 80 Einzelversuchen erfordert.

Selbstverständlich hat man an die Prüfung derjenigen Büretten, welche zum eigenen Gebrauch des Chemikers und hier wieder für besonders genaue Bestimmungen dienen, strengere Anforderungen zu stellen. Im Allgemeinen dürfte aber auch hier eine Controle von 10 zu 10, oder höchstens von 5 zu 5 ccm genügend sein.

e. Pipetten.

Bekanntlich hat man zu unterscheiden auf freien Abfluss mit Abstrich und auf freien Abfluss mit Ausblasen eingerichtete Pipetten. In beiden Fällen fasst also beispielsweise der eigentliche, durch die Marke begrenzte Raum einer 10 ccm-Pipette 10 ccm Wasser + dem kleinen Antheil Wasser, welcher durch Abstrich, resp. durch Ausblasen nicht entfernt werden kann. Man darf also niemals eine Pipette nachwaschen.

Ob eine Pipette auf Abstrich oder auf Ausblasen angefertigt ist, erkennt man sofort, wenn man dieselbe nach beiden Methoden auf ihre Richtigkeit durch Abwägen der betr. Wassermenge (genau in der bei „Büretten“ sub b beschriebenen Weise) prüft. Ich möchte hier nur bemerken, dass — entgegengesetzt der häufig verbreiteten anderen Ansicht — die mir unter die Hände gekommenen Pipetten meistens auf Ausblasen (nicht auf Abstrich) angefertigt sind, was mir auch die Firma C. Desaga in Heidelberg auf Befragen für ihre Pipetten bestätigte.

Es bleibt hier nur noch übrig, genauer die Art und Weise zu beschreiben, wie man das Ausfliessenlassen der Pipetten nach den beiden genannten Methoden bei diesen Controlprüfungen vorzunehmen hat, um zu möglichst exacten Resultaten zu gelangen.

1. Abfliessenlassen mit Abstrich. Man lässt zunächst bei vollkommen ruhiger und senkrechter Haltung der äusserlich an ihrer Spitze vollkommen von der betr. Flüssigkeit abgetrockneten Pipette das Wasser frei, ohne jede merkbare Erschütterung, in den oben erwähnten 100 ccm-Kolben ausfliessen. Hierbei hat man zu Anfang des Ausfliessenlassens einen Augenblick die Ausfliessspitze an die innere Wandung des Messkolbens angelegt, so dass hier eine mit Wasser benetzte Fläche entsteht. An diese legt man nun nach vollkommen beendetem freien Ausfluss drei-

mal hintereinander die Ausfliessspitze der Pipette an. Der Wassertropfen, welcher alsdann noch in der Pipettenspitze hängen bleibt, wird nicht berücksichtigt.

2. Abfliessen mit Ausblasen. Man verfährt zunächst ganz wie in 1 und legt, wenn der freie Abfluss aufgehört hat, an die feuchte Stelle der inneren Wandung des Messkolbens die Pipettenspitze an. Indem man die Pipette nun langsam im Kreise dreht, bläst man etwa 10 Secunden lang in dieselbe.

II. Die Prüfung der Reagentien.

Von

Dr. Böckmann.

Bis zum Erscheinen des trefflichen Buches von Dr. C. Krauch „Die Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit“ (2. Aufl. Berlin, J. Springer. 1891) wurde diesem eben genannten wichtigen Gebiete analytischer Controle keineswegs die gebührende Aufmerksamkeit in den chemischen Laboratorien geschenkt. Das genannte Buch hat darin einen recht erfreulichen Wandel geschaffen und es dürfte wohl bald feststehender Grundsatz eines jeden gut geleiteten Laboratoriums geworden sein, die einlaufenden Reagentien, wenn auch nicht in der ganzen Ausführlichkeit des Krauch'schen Buches, so doch mittelst einiger rasch ausführbarer wichtiger Reactionen einer constanten Controle auf die erforderliche Reinheit zu unterwerfen.

Neben der Anleitung von Krauch erscheint eine annähernd ausführliche Besprechung der Prüfung der Reagentien insofern zwecklos, als letztere sich in allen wesentlichen Punkten ohnehin der genannten Schrift anzulehnen haben würde. Wir haben desshalb auch im Folgenden das Vorhandensein von Krauch's „Prüfung der chemischen Reagentien“ in jedem grösseren Laboratorium vorausgesetzt und stets auf dieselbe verwiesen.

Die chemische Fabrik H. Trommsdorff in Erfurt[1]) hatte die Freundlichkeit, mir für diesen Abschnitt ihre Erfahrungen, soweit dieselben als Ergänzungen oder Modificirungen der bestehenden Prüfungsvorschriften sich verwenden liessen, zur Verfügung zu stellen und spreche ich Herrn Director Dr. Alex. Ehrenberg, als Referenten der genannten Firma, für die gemachten Mittheilungen meinen besten Dank aus; diese Angaben sind im Folgenden durch Petitschrift kenntlich gemacht.

[1]) Dieselbe übernimmt für die Reinheit der von ihr gelieferten Präparate nach den hier und im Buche von Krauch besprochenen Untersuchungs-Methoden volle Garantie.

Im Uebrigen — soweit also keine directen Zusätze hinzukamen — haben wir uns aus den schon angegebenen Gründen bemüht, möglichst kurz zu sein und alle leichter ausführbaren qualitativen Prüfungen, bei welchen das Gelingen der Reaction, resp. die Feststellung der Tauglichkeit des betreffenden Reagenses für einen bestimmten Zweck nicht von einer genaueren Beobachtung einer detaillirten Vorschrift abhängt, ganz summarisch meist (oft nur unter einfacher Anführung in der Rubrik „Mögliche Verunreinigungen") zu behandeln.

Um derartige Prüfungen der Reagentien auf ihre Reinheit jederzeit, wie es gerade der Bezug und Empfang derselben mit sich bringt, mühelos ausführen zu können, ist es vor allen Dingen nöthig, dass man sich hierauf ein für alle Mal einrichtet. 2—3 Reagensgläsergestelle mit kleinen, mittleren und grossen Reagensgläsern (letztere zweckmässig mit entsprechenden Volumenmarken versehen), kleine Fusscylinder mit Eintheilung von 0—10, resp. 20 ccm und Unterabtheilungen von je 0,2 ccm, grössere Messcylinder bis etwa 250 ccm, mit Zwischentheilung von 2 zu 2 ccm, ein transportables kleines, durch eine Gasschlange heizbares Sandbad zum Abdampfen etwa von den Dimensionen 40 × 20 cm, eine Reihe kleiner porzellanener Abdampfschälchen, ein stets zum Einleiten fertig stehender Schwefelwasserstoffapparat, eine genügende Zahl disponibler Wasserbäder, eine speciell zu diesen Zwecken benutzte und rasches Abwiegen gestattende einfache chemische Waage, wie solche sammt Glasgehäuse zu etwa 50—60 Mark von den bekannten Handlungen geliefert wird, u. dgl. m. gehören zum nothwendigen Inventar für derartige Prüfungen.

Viele Reactionen wiederholen sich bei der Prüfung zahlreicher Reagentien, so z. B. die Untersuchung auf schwere Metalle und Erden (Zusatz von Ammoniak, Schwefelammonium und oxalsaurem Ammon zu der genügend verdünnten Lösung), auf Schwefelsäure und Chlor, auf einen wägbaren Verdampfungsrückstand u. dgl. m.

In der Regel hat man vor Prüfung auf die einzelnen Verunreinigungen die Lösung des Reagenses resp. die betreffende Flüssigkeit entsprechend zu verdünnen (z. B. im Verhältniss von 1 : 10, 1 : 15, 1 : 20 u. s. w.). Bei concentrirten Säuren genügt für empfindliche Prüfungen oft eine entsprechende Verdünnung allein nicht, vielmehr muss man vor derselben noch den grösseren Theil der Säure verdampfen (z. B. bei Prüfung von Salzsäure auf Schwefelsäure u. dgl.).

Um zu entscheiden, ob eine gewisse Verunreinigung vorhanden ist, hat man sehr oft die zu prüfende Lösung nach vorherigem Aufkochen und nach Zusatz des betreffenden Reagenses (z. B. Chlorbarium, Ammoniumoxalat) eine Anzahl Stunden bei Seite zu stellen, ehe man ein sicheres Urtheil fällen kann.

Da der vorliegende kurze Abschnitt unmöglich den Gebrauch des

Krauch'schen Buches entbehrlich machen kann, so ist hier auch im Allgemeinen von der Benutzung eines Hauptvorzuges desselben, der Angabe bestimmter Gewichts- und Volumenverhältnisse bei den einzelnen Prüfungen, Abstand genommen worden. 5 oder 10 g resp. ccm werden in den meisten Fällen geeignete Mengen zur Anstellung der Prüfungen sein. Bei sehr empfindlichen Reaktionen wird schon der zehnte Theil der genannten Mengen und oft noch viel weniger genügen, während beim Nachweis von Spuren zuweilen 50 ccm resp. g und darüber erforderlich sein werden.

Uebung in qualitativer Analyse kommt dem Chemiker bekanntlich gerade in seiner späteren praktischen Thätigkeit sehr zu statten. Die Prüfungen der chemischen Reagentien auf ihre Reinheit bieten nun unserer Ansicht nach ein vortreffliches Mittel, um auch die in vorgerückten Semestern stehenden Laboranten der Hochschulen in der qualitativen Analyse nicht ausser Uebung kommen zu lassen.

Wir gehen nunmehr zur Besprechung der einzelnen wichtigeren Reagentien und ihrer wesentlichen Prüfungen über.

Acidum aceticum puriss. glaciale (Krauch).

Prüfung auf Rückstand mit 10 g.

Mögliche Verunreinigungen: Schwere Metalle und Erden, Schwefelsäure, Salzsäure, Empyreuma.

Zur Prüfung auf letzteres werden 5 g mit 15 ccm Wasser verdünnt und 3 ccm $^1/_{100}$ Chamäleonlösung hinzugefügt. Nach $^1/_4$ Stunde darf keine Entfärbung stattgefunden haben.

Acidum arsenicosum purissimum.

Es seien weisse porzellanartige Stücke, oder ein weisses Pulver, ohne Rückstand sublimirbar, in 10 Th. erwärmter Ammonflüssigkeit löslich. Zur Prüfung auf Schwefelarsen, welches manchmal in dem Präparate gefunden wird, werden 10 g in wenig Natronlauge gelöst, die Lösung darf beim Versetzen mit 2 Tropfen Bleiacetatlösung sich nicht trüben — oder besser noch: nicht verändert werden.

Acidum chromicum puriss. (Krauch).

Sie sei schwefelsäurefrei.

Acidum citric. albiss. puriss. (Ph. germ. III).

Acidum hydrobromicum puriss.

Spec. Gew. 1,38.

Sei nach dem Verdünnen mit Wasser geruchlos (Phosphorverbindungen), enthalte kein H_2S, hinterlasse beim Verdunsten einen minimalen Rückstand, sei farblos, höchstens schwach gelblich. Bezüglich

des Schwefelsäuregehaltes dürfte die bei Acid. hydrochloric. pur. conc. angegebene Probe (Krauch) auch hier ausgeführt werden, ebenso die Prüfungen auf Metalle etc.

Zum Nachweis von Salzsäure fällt man eine geringe Menge der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit mit Silbernitratlösung und digerirt den Niederschlag in der Wärme mit Ammoniumcarbonatlösung, worin das Chlorsilber löslich ist. Das mit Salpetersäure übersättigte Filtrat darf sich höchstens schwach trüben.

Acidum hydrochloric. pur. conc. (Krauch).

Prüfungen auf Rückstand, Schwefelsäure, schweflige Säure, Chlor, schwere Metalle, Kalk, Thonerde, Arsen (Bromwasserstoff) (siehe unter „Salzsäure" im späteren Abschnitte „Sulfat- und Salzsäurefabrikation").

Acidum hydrofluoric. fumans puriss. (Krauch).

Mögliche Verunreinigungen: Rückstand, Schwefelsäure, Arsen, schwere Metalle und Erden.

Wird chemisch reine Flusssäure in den üblichen Gefässen aus Hartgummi aufbewahrt, so wirkt sie nach einiger Zeit auf Chamäleon entfärbend, indem sie organische Substanzen aufgenommen hat. Aus manchen Hartgummigefässen nimmt die Flusssäure auch kleine Mengen von Alkalien auf, wodurch sie für die Bestimmung der letzteren in Silicaten unbrauchbar wird[1]).

Acidum hydrojodicum pur.

Spec. Gew. 1,5. Prüfungen: Rückstand, Metalle und Erden, Chlor- und Bromwasserstoff, Schwefelsäure.

Sie sei möglichst farblos, beim Verdünnen mit Wasser nicht riechend etc. (wie bei HBr); sie kann völlig frei von Schwefelsäure verlangt werden.

Zur Prüfung auf Chlor- und Bromwasserstoffsäure neutralisirt man nach Krauch die Jodwasserstoffsäure mit reinem Kalihydroxyd, verdampft zur Trockene und behandelt das auf diese Weise erhaltene Jodkalium, nachdem es zerrieben und getrocknet ist, mit 12 Th. 92proc. Spiritus, worin es sich lösen muss. Bromkalium und besonders Chlorkalium bleiben als in Spiritus schwer löslich hierbei zum grössten Theil zurück.

Acid. hydro-silicico-fluoric. puriss. (Krauch).

Mögliche Verunreinigungen: Rückstand, Metalle.

---

[1]) Chem. Z. **1890,** 1777.

Acid. jodicum pur.

Sei frei von Schwefelsäure, Barium und Salpetersäure.

Farblose Krystalle. Prüfung auf Rückstand und klare Löslichkeit.

Acid. molybdaenic. purum.

Enthalte mindestens 85 Proc. Molybdänsäure-Anhydrid und höchstens 15 Proc. salpetersaures Ammon, gute Handelsproducte enthalten meist 90 Proc. Anhydrid.

Prüfungen: Klare Löslichkeit in verdünntem Ammoniak (1 : 5), schwere Metalle und Phosphorsäure.

Zum Nachweis von Phosphorsäure werden nach Krauch 10 g des Präparates in 25 ccm Wasser und 15 ccm Ammon (0,910) gelöst und diese Lösung mit 150 ccm Salpetersäure (1,20) vermischt; auch nach 2stündigem Stehen in gelinder Wärme darf sich hierbei kein gelber Niederschlag (phosphormolybdänsaures Ammon) bilden.

Acid. molybdaenic. puriss. ammoniakfrei (Krauch).

Ausser den eben genannten Prüfungen auch auf Ammoniaksalze.

Acid. nitricum pur.

Mögliche Verunreinigungen: Rückstand, Schwefelsäure, Chlor, schwere Metalle, Erden, Jod (siehe im späteren Abschnitte „Salpetersäure").

Acid. nitricum fum. pur. (Krauch).

Verunreinigungen wie bei Acid. nitric. pur.

Acid. oxalic. puriss. cryst. (Krauch).

Mögliche Verunreinigungen: Ausser Rückstand Schwefelsäure, Ammoniak und schwere Metalle.

Acid. oxalic. sublimat. puriss.

Prüfungsvorschriften wie vorstehend, aber Forderung eines Gehaltes von mindestens 99,5 Proc. Oxalsäure. Rückstandsfrei flüchtig.

Stammer[1]) betont bei Besprechung der Aschenbestimmungsmethode der Zucker von Grobert[2]), modificirt von Stift[3]), dass ein Hinderniss für dieses Verfahren „die Unmöglichkeit der Lieferung vollkommen chemisch reiner Oxalsäure von unseren renommirtesten Chemikalienfabriken sei".

---

[1]) Dingl. **280 (1891),** 282.

[2]) J. fabr. sucre **1889,** No. 27.

[3]) Oest. Z. Zuckerind. **1890,** 484.

Acid. phosphomolybdaenic. cryst.

Gelbes Krystallpulver.

Sei frei von HCl und HNO_3, in Wasser klar löslich.

Prüfung auf Löslichkeit, schwere Metalle und Erden (nach Krauch). 2 g lösen sich in 10 ccm Wasser vollständig. Diese Lösung giebt nach Zusatz einer geringen Spur Ammoniak einen starken Niederschlag; sie wird durch Hinzufügen von einer grösseren Menge Ammoniak vollständig klar; versetzt man die mit Ammoniak übersättigte Lösung mit Schwefelammon und oxalsaurem Ammon, so zeigt sich keine Veränderung.

Acid. phosphowolframic.

Hellgelbe Krystallmasse, welche in Wasser klar 1 : 10 löslich und vollständig frei von Ammoniak und Salpetersäure sei.

Acid. phosphor. 1,2 (Pharm. germ. III).

Acid. phosphor. glaciale (Metaphosphorsäure).

Beide Säuren sind auf Salpetersäure, Schwefelsäure, schwere Metalle und Erden, sowie auf Arsen zu prüfen.

Acid. phosphoric. anhydric.

Weisses lockeres Pulver, das wegen seiner Verwendung zu Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl frei von Ammoniak und Salpetersäure sei. Es löse sich in Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit.

Acid. picronitric. puriss.

Hellgelbe Krystallblättchen, in Wasser, Alkohol und Petroläther völlig löslich, ohne Rückstand flüchtig.

Acid. pyrogallic. pur. sublim. (Krauch).

Klare, neutrale und farblose Lösung in 2 Th. Wasser. Ohne Rückstand bei vorsichtigem Erhitzen sublimirbar.

Acid. sulfuric. puriss. 1,84.

Siehe im Abschnitt „Schwefelsäurefabrikation".

Entspreche den Krauch'schen Prüfungsvorschriften und bestehe auch Diphenylamin- und Brucin-Probe auf Salpetersäure.

Acid. sulfuric. pur. fumans.

Prüfung auf Salpetersäure (nach Krauch): 20 g der Säure werden mit 4 bis 5 Tropfen der mit dem 10fachen Volumen Wasser verdünnten Indigolösung versetzt und hierzu vorsichtig 20 ccm Wasser zugefügt; die Flüssigkeit muss auch nach einigen Minuten eine deutliche blaue Färbung zeigen.

Die sonstigen Verunreinigungen wie unter Acid. sulfuric. puriss.

In Folge der Verwendung für Kjeldahl-Analysen ist eine völlig stickstofffreie, also auch ammoniakfreie Säure zu verlangen.

Acid. tannicum pur. (Pharm. germ. III).

Acid. tartaric. puriss. (Pharm. germ. III).

Aether puriss. 0,720 (Krauch, Pharm. germ. III).

Wegen der besonderen Wichtigkeit des Gegenstandes geben wir hier die Krauch'schen Prüfungsvorschriften vollständig wieder:

Fremde Riechstoffe (Weinöl, Fuselöl): Filtrirpapier, welches mit Aether getränkt wurde, darf nach dem Verdunsten des letzteren keinen Geruch mehr abgeben.

Rückstand: 50 g Aether hinterlassen, wenn sie in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade vorsichtig und langsam verdunstet werden, keinen Rückstand.

Säure (Schwefelsäure): Werden ca. 10 ccm Aether mit ca. 3 ccm Wasser geschüttelt, so darf das Wasser keine saure Reaction annehmen.

Wasserstoffsuperoxyd, Vinylverbindungen[1]), Ozon und Aldehyd: a) 10 ccm Aether mit 1 ccm Kaliumjodidlösung in einem vollen, geschlossenen Glasstöpselglase häufig geschüttelt, dürfen im zerstreuten Tageslichte innerhalb einer Stunde keine Färbung erkennen lassen.

b) 30 ccm Aether werden mit ca. 5 g festem Kali einen Tag unter zeitweiligem Umschütteln in's Dunkle gestellt; es zeigt sich hierbei keine braune Abscheidung (Vinylalkohol).

Ca. 10 ccm Aether werden mit 0,5 ccm Nessler's Reagens geschüttelt, es darf nur eine Gelbfärbung oder Trübung des Reagens eintreten, nicht aber ein Niederschlag. Vergl. auch L. Crismer, Chem. Ztg. 13, R. 198.

Die Prüfung auf Wasserstoffsuperoxyd, Ozon und Aldehyd ist besonders wichtig, weil ihre Bildung im Aether, welche durch Aufbewahren desselben an hellen, nicht kühlen Orten in grösseren das Verdunsten begünstigenden Flaschen hervorgerufen wird, Anlass zu sehr gefährlichen Aether-Explosionen geben kann.

Schwefelverbindungen: ca. 10 ccm Aether werden in einem Glasfläschchen mit 1 Tropfen reinen Quecksilbers geschüttelt, wobei das Quecksilber seine blanke Oberfläche behalten muss und keine Abscheidung eines schwarzen Pulvers stattfinden darf.

Wasser: Entwässertes Kupfervitriol darf beim Schütteln mit Aether nicht grün oder blau werden.

---

[1]) Arch. Pharm. **227**, 964.

Aether puriss., wasserfrei, über Natrium destillirt (Krauch).

Spec. Gew. 0,718—0,720; Siedepunkt 34—36°.

Wasserfrei: 15 ccm Aether werden in ein vollständig trockenes Reagensglas gegeben und ein erbsengrosses Stück reines metallisches Natrium zugefügt; es darf höchstens sehr schwache Gasentwickelung eintreten und das Natrium muss nach 6stündigem Stehen deutlichen Metallglanz behalten (Krauch).

Aether petrolei bis rectif.

Sei klar, farblos, im Wasserbade völlig flüchtig.

Nach Evers[1]) finden sich jetzt öfters „Petroleumäther" im Handel, welche zwar das von der Pharmacopoe vorgeschriebene spec. Gew. zeigen, aber zwischen 32—110° sieden und mit Salpeterschwefelsäure einen deutlichen Bittermandelölgeruch — Gegenwart von Benzol — geben. Diese angeblichen „Petroleumäther" bezw. „Petroleumbenzine" sind die flüssigen Kohlenwasserstoffe, welche von den Gasanstalten der Eisenbahnen als Nebenproduct bei der Compression des Oelgases unter dem Namen „Hydrocarbon" gewonnen werden.

Alcohol absolut. pur. (Pharm. germ. III).

1. Prüfungen auf Bestandtheile des Rohsprits: a) Mit einem gleichen Volumen Schwefelsäure vermischt, darf keine gelbe Färbung eintreten, die Flüssigkeit muss vielmehr vollständig farblos bleiben.

b) Wenn man 10 ccm Alc. absol. mit 1 ccm Wasser und 1 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) vermischt, so darf die rothe Flüssigkeit ihre Farbe nicht vor Ablauf von 20 Minuten in Gelb verändern. (Eine theilweise Reduction tritt hierbei auch beim reinsten Alkohol ein.)

2. Rückstand. 50 g dürfen bei langsamem Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen.

3. Die Prüfung auf Aldehyde geschieht entweder nach Gnyon[2]) mit durch schweflige Säure entfärbter Fuchsinlösung (äusserst empfindliche Reaktion!) oder nach Windisch[3]) mit Metadiamidobenzol, dessen Lösung sich mit aldehydhaltigem Alkohol gelb färbt.

Weitere Prüfungen siehe bei Krauch.

Alcohol amylic. pur. (Pharm. germ. III).

Siedepunkt 131,6. Spec. Gew. 0,814. Ohne Reaction auf Lackmuspapier. Sei flüchtig ohne Rückstand. Mit gleichem Volumen conc. Schwefelsäure vermischt darf er höchstens eine schwach gelbliche oder röthliche Färbung zeigen (Furfurol).

---

[1]) Pharm. Z. **1891**, 246.

[2]) Chem. Ind. **1888**, 315.

[3]) Z. anal. Chem. **1888**, 514.

Alcohol methylicus puriss. (Krauch).

Siedepunkt 65°; spec. Gew. 0,796. Ohne Reaction auf Lackmuspapier. Prüfung auf Rückstand und gelbe Färbung mit (nach und nach zuzusetzender) conc. Schwefelsäure wie bei Aethylalkohol.

Aceton: 1 ccm wird mit 10 ccm Natronlösung versetzt und alsdann mit einigen Tropfen Jodlösung vermischt, wodurch keine Trübung eintreten darf.

Aluminium metallic. pur. foliat. et pulv. (Krauch).

Es sei möglichst frei von Arsen, Schwefel und Phosphor und muss für analytische Zwecke mit Natron- oder Kalilauge lebhafte Wasserstoffentwickelung zeigen. Gerade das reinere Aluminium ist nach Stutzer[1]) widerstandsfähiger gegen Natronlauge. Zur Prüfung auf die genannten 3 Verunreinigungen lässt man den aus Aluminium entwickelten Wasserstoff nach Flückiger[2]) auf Silbernitratpapier einwirken (kein gelber oder schwarzer Fleck).

Ammonium aceticum pur.

Soll völlig flüchtig sein und sonst den Prüfungen auf Reinheit für Natrium acetic. Stand halten.

Ammonium carbonic. puriss. (Pharm. germ. III).

Mögliche Verunreinigungen: Rückstand, Schwefelsäure, Halogene, schwere Metalle und Anilin (Prüfung auf letzteres nach Krauch: 1 g mit Salpetersäure auf dem Wasserbade verdampft, wobei ein weisser, nicht gelber Rückstand verbleiben muss).

Ammonium chlorat. puriss. (Pharm. germ. III).

Prüfungen auf Rückstand, schwere Metalle und Erden, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Rhodan und anilinartige Stoffe (letztere wie beim vorhergehenden).

Ammonium fluoratum puriss. (Krauch).

Prüfung wie bei Acid. hydrofluoric. fum. Es sei bleifrei. Krauch fand in einem als „puriss." bezogenen Präparate nahezu $^1/_2$ Proc. Blei. Spuren von Rückstand (2—3 mg beim Verflüchtigen von 10 g) sind nach ihm nicht zu beanstanden.

Ammonium molybdaenic. puriss. (Krauch).

Glüht man das Salz schwach bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, so betrage der Rückstand ca. 81 Proc. MoO_3. Es sei frei von schweren Metallen und Phosphorsäure. Auf letztere prüft man nach Krauch

[1]) Z. angew. Chem. **1890,** 695.

[2]) Arch. Pharm. **1889,** 17.

sehr genau wie folgt: 10 g geben mit 25 ccm Wasser und 15 ccm Liq. ammon. caust. 0,910 eine klare Lösung. Dieselbe wird mit 150 g Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. vermischt und zeigt diese Flüssigkeit auch nach 2stündigem Stehen in gelinder Wärme keine gelbe Ausscheidung.

Ammonium nitric. puriss. (Krauch).

Prüfungen wie bei Ammon. chlorat.

Die Präparate des Handels enthalten oft geringe Spuren Eisen.

Ammonium oxalicum puriss. (Krauch).

Prüfung auf Rückstand, Schwefelsäure und schwere Metalle.

Ammon. phosphoric. puriss.

Siehe Natrium phosphoric.

Abwesenheit von Fe, Ca und Schwefelsäure zu fordern, im Uebrigen wie Ammon. acetic. mit Ausnahme der Flüchtigkeit.

Ammon. rhodanat. puriss.

Soll völlig flüchtig sein und enthalte höchstens 2 Proc. Wasser. Sonst Prüfung wie bei Kal. rhodanat.

Prüfungen auf schwere Metalle, Schwefelsäure und Löslichkeit in Alkohol. 1 g löse sich nach Krauch klar in 10 ccm absolutem Alkohol.

Ammon. sulfuric. puriss.

Mögliche Verunreinigungen: Chloride, Rhodan, schwere Metalle, Salpetersäure, Phosphorsäure und Arsensäure.

5 g sollen nach Krauch beim Glühen keinen Rückstand hinterlassen.

Argentum nitricum pur. (Krauch).

Wir erwähnen folgende von Krauch angegebene Prüfungen:

Salpeter und Chlorsilber: 0,5 g werden mit 0,5 g Wasser gelöst, 20 ccm absoluter Alkohol zugefügt und einige Minuten geschüttelt; die Lösung ist klar.

Verunreinigungen im Allgemeinen: 2 g werden mit ca. 60 ccm Wasser gelöst, diese Lösung wird auf 70° erwärmt, mit der nothwendigen Menge Salzsäure das Chlorsilber nach und nach ausgefällt, nach dem Absetzen des Niederschlages warm filtrirt, der Niederschlag ausgewaschen, das Filtrat zur Trockene verdunstet und schwach geglüht, wobei nur Spuren von Rückstand verbleiben.

Die Prüfung auf Verunreinigungen nach der Methode der „Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt“ siehe bei Krauch.

Baryum carbonic. puriss. (Krauch).

Mögliche Verunreinigungen: Bariumchlorid oder -nitrat, Kalk, Alkalien, schwere Metalle.

Absolut kalkfreie Barytpräparate scheinen im Handel bisher noch nicht zu erlangen zu sein.

Baryum chlorat. puriss.

Ausser den bei Baryum carbonic. angegebenen Verunreinigungen kann noch chlorsaures Salz vorhanden sein.

Auch ist Indifferenz gegen eine Permanganatlösung zu verlangen[1]). (Bariumsuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd).

Baryum hydric. cryst. puriss. (Pharm. germ. III).

Mögliche Verunreinigungen: Chloride, Kalk, Strontian, Alkalien und schwere Metalle.

Hintz und Weber[2]) fanden in einem technischen Barythydrat 94,3 Proc. $Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$, 0,52 Proc. $BaSO_4$, 0,07 Proc. $BaSO_3$, 0,70 Proc. BaS_2O_3, 1,75 Proc. $BaCO_3$ und 0,04 Proc. BaS.

Bromum (Ph. germ. III).

Es hinterlasse keinen Rückstand und sei frei von Schwefel. Auf diesen prüft man nach Krauch wie folgt: Man versetzt überschüssiges wässeriges Ammoniak mit einigen Grammen Brom, verdampft die erhaltene Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockene, nimmt den Salzrückstand mit Wasser auf und prüft durch Hinzufügen von wenig Salzsäure und Chlorbarium auf Schwefelsäure.

Die bei dieser Prüfung durch Eintragen von Brom in überschüssiges Ammoniak erhaltene Flüssigkeit muss klar sein (Bromoform, Bromkohlenstoff).

Zur Prüfung auf Chlor fällt man nach dem Verdünnen mit Wasser mit Silberlösung und digerirt den Niederschlag mit heisser Ammoniumcarbonatlösung, worin das Chlorsilber zum Unterschiede von Bromsilber löslich ist. Das Filtrat darf nach dem Zusatz von Salpetersäure bis zur sauren Reaction höchstens eine schwache Trübung zeigen.

Zur Prüfung auf Jod löst man in 40 Theilen Wasser, schüttelt etwa eine Minute mit überschüssigem Eisenpulver und versetzt mit einem Tropfen Eisenchlorid und mit etwas Chloroform, das sich nach dem Umschütteln der Flüssigkeit nicht violett färben darf.

---

[1]) Vergl. Blum, Z. anal. Chem. **1890,** 139.

[2]) Z. anal. Chem. **1891,** 24.

Calcium carbonic. praecip. puriss. (Ph. germ. III).

Calcium chlorat. cryst. puriss.

Calcium chlorat. pur. sicc. und Calcium chlorat. pur. fus. (Krauch).

Es löse sich klar in Wasser und absolutem Alkohol (1 : 10), die wässerige Lösung reagire vollkommen neutral.

Mögliche Verunreinigungen: Schwefelsäure, schwere Metalle, Ammoniak und Baryt.

Calcium oxydatum e marmora (Krauch).

Er enthalte nur geringe Mengen Kohlensäure, Kieselsäure, Schwefelsäure, Thonerde und Eisenoxyd.

Calcium oxydatum aus isl. Doppelspath (Krauch).

Er enthalte keine oder höchst geringe Spuren von Schwefelsäure. Fernere Prüfungen: Phosphorsäure und Chlor.

Calcium sulfurat. puriss.

Ist, da es zur Entwickelung von Schwefelwasserstoff in der forensischen Analyse Anwendung findet, auf absolute Abwesenheit von Arsen zu prüfen.

Calcium sulfuricum pur. praec.

Prüfung auf fremde Stoffe (nach Krauch): 2 g geben beim Erwärmen mit 10 ccm Salzsäure und 100 ccm Wasser eine klare Lösung, welche auf Zusatz von Ammon und Schwefelammon in der Hitze nicht verändert wird. Die Lösung wird mit oxalsaurem Ammon ausgefällt und filtrirt. Dieses Filtrat hinterlässt beim Erhitzen in der Platinschale höchstens minimale Spuren von Rückstand.

Carbo animalis puriss.

Ein eisenfreies Präparat ist sehr schwer herzustellen, dagegen darf wohl gefordert werden: der unter Zusatz von Salzsäure bewirkte wässerige Auszug sei farblos und gebe auf Zusatz von Ammoniak nur eine Trübung, welche durch Säurezusatz wieder verschwinde.

Man prüft auf Salzsäure und Entfärbungsvermögen (siehe für letzteres Krauch).

Chloroformium puriss. (Pharm. germ. III; Krauch).

Säure: Mit 2 Raumtheilen Chloroform geschütteltes Wasser darf blaues Lackmuspapier nicht röthen, auch eine Trübung nicht hervorrufen, wenn es vorsichtig über eine mit gleichviel Wasser verdünnte Silberlösung geschichtet wird.

Chlor: Wird Chloroform mit Jodzinkstärkelösung geschüttelt, so darf keine Bläuung derselben eintreten.

Fremde Chlorverbindungen: 20 ccm Chloroform sollen bei häufigem Schütteln mit 15 ccm Schwefelsäure in einem 3 cm weiten, vorher mit Schwefelsäure gespülten Glase mit Glasstöpsel innerhalb einer Stunde die Schwefelsäure nicht färben.

Cobaltum nitricum puriss. (Krauch).

Mögliche Verunreinigungen: Schwefelsäure, Blei, Kupfer, Alkalien. Auf letztere prüft man nach Krauch, indem man 2 g in 100 ccm Wasser löst, aus dieser Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium das Kobalt fällt und das Filtrat hiervon eindampft und glüht, wobei kein wägbarer Rückstand bleiben darf.

Cuprum metallic. puriss. (Krauch).

Prüfungen: Eisen, Blei, Silber, Arsen und Kupferoxydat. Die Bestimmung des letzteren nach Rep. Chem. Z. 1889, 96.

Cuprum bichlorat. cryst. pur. und Cuprum chlorat. alb.

Prüfung wie bei Cuprum sulfuric.

Das Kupferchlorid ist auf Schwefelsäure zu prüfen, es sei ferner in Wasser und Alkohol völlig löslich. Das Kupferchlorür lässt nach Krauch sich schon durch sein Aeusseres beurtheilen. Ein Präparat, welches mangelhaft hergestellt oder aufbewahrt wurde, ist nicht weiss, sondern grün oder braun.

Cuprum oxydatum pur. pulv. (Krauch).

Krauch theilt folgende Prüfungen mit:

a) 100 g entwickeln bei Erhitzen und Ueberleiten von feuchter, kohlensäurefreier Luft keine Dämpfe, welche Lackmuspapier röthen oder Kalkwasser trüben.

b) 2 g werden mit Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 100 ccm verdünnt; die Lösung sei fast klar. Sie wird mit Schwefelwasserstoff ausgefällt; das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag verdampft man zur Trockene und glüht, wobei nur ein geringer Rückstand (wenig Eisen) verbleibt.

c) Die salzsaure Lösung (1 : 50) wird weder durch Chlorbarium, noch durch Schwefelsäure getrübt.

d) 20 g zieht man mit ganz verdünnter kalter Salpetersäure aus, fällt im sauren Auszuge das gelöste Kupfer mit Schwefelwasserstoff, dampft das Filtrat vom Schwefelkupfer zur Trockene ein und glüht, wobei nur ein geringer Rückstand (Eisen) verbleiben darf. Derselbe ist auf Kalk (event. quantitativ) und auf Alkalien zu prüfen.

Neuerdings werden auch Spuren Calcium- und Eisenoxyd beanstandet.

Cuprum sulfuricum puriss. (Pharm. germ. III).

Prüfung auf fremde Stoffe. Man löse einige wenige Gramme in der etwa 30 fachen Menge Wasser, fälle das Kupfer mit Schwefelwasserstoff aus, dampfe das Filtrat zur Trockene und glühe, wobei nur Spuren von Rückstand sich ergeben dürfen.

Ferner ist zu fordern absolute Abwesenheit von Salpetersäure, die schon häufig zu constatiren war.

Ferro-Kalium cyanatum puriss.

Es sei klar löslich in Wasser und enthalte kein Sulfat und Chlorkalium. Letzteres weist man nach, indem man gleiche Theile Blutlaugensalz und reinen Salpeter im Porzellantiegel verpufft, die Schmelze mit Wasser auszieht, mit Salpetersäure ansäuert und mit Silberlösung versetzt (Krauch).

Ferri-Kalium cyanatum puriss.

Es soll sich klar in Wasser lösen und kein Ferrosalz und keine Schwefelsäure enthalten.

Ferrum chloratum oxydulat.

Kupfer, Arsen, Schwefelsäure siehe unter Ferrum sesquichloratum.

Oxychlorid. Nach Krauch enthält jedes Eisenchlorür geringe Mengen von Eisenoxychlorid. Ein grösserer Gehalt würde sich durch die gelbgrüne (statt blass grüne) Farbe der wässerigen Lösung (gleich viel Wasser unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure) und durch starke Ausscheidung von Schwefel (nicht nur eine geringe weissliche Trübung) beim Mischen der Lösung mit dem mehrfachen Volumen gesättigten Schwefelwasserstoffwassers zu erkennen geben.

Ferrum sesquichloratum cryst. (Pharm. germ. III).

Man benutzt eine Lösung von 1 Th. Eisenchlorid in 1 Th. Wasser.

Salzsäure und Chlor: Bei Annäherung eines mit Ammoniak benetzten Glasstabes oder eines mit Jodzinkstärkelösung getränkten Papierstreifens dürfen weder Nebel entstehen, noch darf der Papierstreifen blau gefärbt werden.

Arsen: 1 ccm Eisenchloridlösung mit 3 ccm Zinnchlorürlösung versetzt, darf innerhalb einer Stunde keine Färbung geben.

Eisenchlorür: Keine blaue Färbung mit Kaliumferricyanidlösung in der mit Wasser verdünnten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung.

Kupfer und Salpetersäure: Obige, nochmals 4 fach verdünnte Eisenchloridlösung muss nach dem Ausfällen mit Ammoniak ein farbloses Filtrat geben, das keinen wägbaren Glührückstand hinterlässt.

2 ccm dieses Filtrates mit 2 ccm Schwefelsäure gemischt und mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, dürfen eine braune Zone nicht geben.

Ferrum sulfurat. in bac. oder in Platten (resp. Stücken).

Es giebt Handelssorten, welche beim Uebergiessen mit verdünnten Säuren nur äusserst träge Schwefelwasserstoff entwickeln, derartige Producte dürften auszuschliessen sein.

Prüfung auf Arsen, indem man den entwickelten und gewaschenen Schwefelwasserstoff in erwärmte reine Salpetersäure leitet und letztere im Marsh'schen Apparate prüft.

Ferrum sulfuricum puriss. cryst. (Krauch).

Es gebe eine fast neutrale, grünlich blaue Lösung mit luftfreiem dest. Wasser.

Verunreinigungen im Allgemeinen: Nach Ausfällung des oxydirten Eisens mit Ammoniak aus 5 g Substanz darf das eingedampfte und geglühte Filtrat nur Spuren von Rückstand ergeben.

Kupfer und Zink: 2 g werden in Wasser gelöst, oxydirt, mit Ammoniak gefällt und ein Theil des Filtrates mit Schwefelammonium auf Zink, der andere Theil nach dem Uebersättigen mit Essigsäure und Zusatz von Ferrocyankalium auf Kupfer geprüft.

Hautpulver (für Gerbstoffanalysen).

Es sei ein lockeres, wolliges, weiches Pulver und darf an Wasser keine löslichen Bestandtheile abgeben, um das specifische Gewicht der damit behandelten Flüssigkeiten nicht zu verändern.

Hydrargyrum bichlorat. corros. pur. (Pharm. germ. III).

Arsen und fremde Stoffe im Allgemeinen: Man fällt mit Schwefelwasserstoff, schüttelt den Niederschlag mit verdünntem Ammoniak und säuert das ammoniakalische Filtrat mit Salzsäure an (keine gelbe Farbe oder Trübung). Das Filtrat des Schwefelwasserstoff-Niederschlages darf keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Hydrargyrum metallic. pur. (Pharm. germ. III).

Es sei ohne Rückstand flüchtig; solches von absoluter Reinheit wird zweckmässig im Vacuum destillirt.

Nach Krauch wird Quecksilber, welches beim Schütteln mit Luft eine glänzende Oberfläche behält und welches vollständige Flüchtigkeit zeigt, für die meisten analytischen Zwecke genügen.

Hydrargyrum nitric. oxydulat. pur. (Krauch).

Es sei beim Glühen im Porzellantiegel ohne Rückstand flüchtig und enthalte kein Oxydsalz. Zur Prüfung auf letzteres wird 1 g in

wenig sehr verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung auf 20 ccm verdünnt, mit verdünnter, kalter Salzsäure im Ueberschuss versetzt und filtrirt; das Filtrat giebt mit frischem Schwefelwasserstoffwasser nur Spuren eines Niederschlages.

Hydrargyrum oxydatum praep. (rothes) und via hum. par. (gelbes) (Pharm. germ. III).

Es sei flüchtig ohne Rückstand und enthalte keine Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlormetalle.

Hydrogen. peroxydat. puriss.

Man verwendet (mit Ausnahme der Prüfung auf Magnesia) eine zuvor mit Wasser verdünnte Lösung und prüft auf Schwefelsäure, Thonerde, Phosphorsäure und Magnesia.

Das Präparat wird schwefelsäure- oder salzsäurefrei (3 Proc. H_2O_2) geliefert, ein von beiden Begleitern freies Präparat ist nicht erhältlich.

Jodum resublimat. puriss. (Pharm. germ. III).

Musset[1]) übergiesst zur Reinigung des Jodes an Stelle des langwierigen, mehrfach zu wiederholenden Resublimirens mit Jodkalium eine beliebige Menge Jod in einem Becherglase mit einer conc. Jodkaliumlösung, bedeckt mit einer Glasplatte, erhitzt, bis das Jod geschmolzen ist und lässt erkalten. Da der Schmelzpunkt des Jodes niedriger liegt als der Siedepunkt der Jodkaliumlösung, so verläuft die Operation sehr glatt. Das Jod lässt sich leicht aus dem Becherglase herausnehmen, zerdrücken und auf einen Trichter bringen, nach dem Abtropfen und Auswaschen ist es chlorfrei. Die Lösung kann man zu neuen Operationen aufbewahren.

Es sei bei vorsichtigem Erhitzen im Porzellanschälchen ohne Rückstand flüchtig.

Cyan und Chlor: Werden 0,5 g zerriebenes Jod mit 20 ccm Wasser geschüttelt und filtrirt, ein Theil des Filtrates mit Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung, dann mit 1 Körnchen Ferrosulfat, 1 Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Natronlauge versetzt und gelinde erwärmt, so darf sich die Flüssigkeit auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure nicht blau färben. Der andere Theil des Filtrates liefert, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und mit überschüssiger Silberlösung ausgefällt, ein Filtrat, das nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure nur eine Trübung, aber keinen Niederschlag giebt.

Bekanntlich kann man Jod von Brom und Chlor durch Destillation mit Eisenchlorid (oder besser mit einer sauren Lösung von schwefel-

[1]) Pharm. Centr. **11**, 230.

saurem Eisenoxyd) trennen. Oder man erwärmt nach Weiss[1]) die Substanz unter Durchleitung eines Luftstromes mit einem Ueberschuss von mässig conc. Ferrisulfatlösung, fängt das Jod in Jodkalium auf und titrirt es. Der gekühlte Rückstand wird mit Kaliumpermanganat unter Durchleiten eines Luftstromes auf 50—60° erwärmt und das dabei in Freiheit gesetzte Brom in Ammoniak aufgefangen und event. titrimetrisch bestimmt, während der Gehalt an Chlor sich aus der Gesammtbestimmung von Chlor, Brom und Jod und nach Abzug der beiden letzteren ergiebt.

Kalium bichromic. puriss. (Pharm. germ. III).

Prüfung auf Schwefelsäure und Chlor.

Kalium bijodicum pur.

Wurde von C. Than (Fres. **16**, 477) und von C. Meinecke (Annal. **1890**, 363) an Stelle des Kal. jodic. für titrimetrische Bestimmungen empfohlen, weil es ohne Krystallwasser krystallisirt. Es sei ein weisses Krystallpulver, in Wasser völlig löslich (beim Kochen), von neutraler Reaction und darf sich auf Zusatz von Schwefelsäure und Stärkelösung nicht bläuen.

Kalium bisulfuric. pur. cryst. et fus. (Krauch).

Prüfung auf schwere Metalle, Chlor und Arsen (letztere wie bei „Schwefelsäure").

Kalium bromat. pur. (Pharm. germ. III)

(siehe im Abschnitte „Arznei-Mittel" Bd. II S. 655).

Kalium carbonic. puriss. (Pharm. germ. III).

Prüfungen wie bei Kalium hydric. puriss. Siehe auch Abschnitt „Pottasche" in diesem Bande.

Nach Bohlig[2]) erhält man, wenn man Silbernitratlösung in eine Lösung von Kaliumcarbonat unter der Voraussetzung tröpfelt, dass letztere im Ueberschusse bleibt und frei von Bicarbonat ist, je nach der Menge des Ueberschusses, graue bis dunkle Niederschläge von basischem Silbercarbonat. Giesst man umgekehrt eine verdünnte Lösung von Kaliumcarbonat in überschüssiges Silbernitrat, so ist der entstehende Niederschlag rein weiss (nicht gelblich, wie eine frühere Mittheilung der chem. Fabrik von L. C. Marquart besagte) und zwar ganz gleichgültig, ob die Temperatur der Lösungen 10° über oder unter 17° ist. Erst eine Temperatur von 40° an aufwärts wirkt ein. Eine hellgelbe Farbe nimmt der Niederschlag beim Auswaschen an, oder wenn man mit zu conc. Lösungen ar-

[1]) Chem. Ind. **1885**, 398.
[2]) Arch. Pharm. **1888**, 541.

beitet. Die Bildung des dunklen Niederschlages erklärt sich nach der Gleichung:

$$6\,AgNO_3 + 6\,K_2CO_3 + H_2O =$$
$$2\,Ag_2CO_3 + Ag_2O + 6\,KNO_3 + 2\,KHCO_3 = 2\,K_2CO_3.$$

Einen weissen Niederschlag von Silbercarbonat erhält man auch bei überschüssigem Kaliumcarbonat, wenn dasselbe nicht frei von Bicarbonat ist.

Bohlig schlägt folgende Prüfungsmethode vor: In eine Silbernitratlösung von 3 g auf 100 ccm destillirten Wassers giesse man nach und nach die Lösung von 0,5 g des zu prüfenden Kaliumcarbonates — der Niederschlag sei rein weiss (Abwesenheit von Sulfit, Sulfid, Thiosulfat).

Eine weitere Probe der Kaliumcarbonatlösung behandelt man mit unzureichender Silbernitratlösung, diese nach und nach in jene eingiessend. Ist auch hier der Niederschlag weiss, so ist Bicarbonat vorhanden.

Kalium chloricum puriss. (Pharm. germ. III).

Mögliche Verunreinigungen: Metalle, Erden, Arsen, Chlorid, Sulfat, Nitrat. Zum Nachweise des letzteren erwärmt man nach Krauch 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge, sowie mit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver, wobei sich kein Geruch nach Ammoniak entwickeln darf.

Siehe auch im Abschnitte „chlorsaures Kali“ nach „Chlorkalk“ in diesem Bande.

Kalium chromicum flav. puriss. (Pharm. germ. III).

Die Lösung reagirt nach de Vrij[1]) auf Phenolphtaleïn neutral; Lackmus und Curcuma zeigen schwach alkalische Reaction[2]).

Zu berücksichtigende Verunreinigungen: Schwefelsäure, Nitrat und Chlorid.

Zur Prüfung auf Nitrat und Chlorid erwärmt man etwa 5 g in einer kleinen Retorte mit gleich viel engl. Schwefelsäure und Wasser und prüft die in einer gekühlten Vorlage condensirte Flüssigkeit mit Indigolösung und Schwefelsäure auf Salpetersäure, während man Chlorid gleichzeitig an den gelbrothen, sich zu einer orangegelben Flüssigkeit condensirenden Dämpfen erkennt.

Kalium cyanat. puriss. (Krauch).

Mögliche Verunreinigungen: Kaliumcarbonat, Kalium cyanicum, Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Kieselsäure, Schwefelkalium, Rhodankalium, Ferrocyankalium.

---

[1]) Arch. Pharm. **1887**, 753.

[2]) Vergl. S. 108.

Es löse sich völlig in heissem, etwas Wasser enthaltendem Weingeist (Kaliumcarbonat); die weingeistige Lösung entwickele mit Salzsäure keine Kohlensäure (Cyanat). Die mit Salzsäure übersättigte wässerige Lösung darf durch Chlorbarium nicht getrübt (Kaliumsulfat), durch Eisenchlorid weder blau gefällt (Ferrocyankalium), noch roth gefärbt werden (Rhodankalium). Auf Kaliumchlorid prüft man, indem man eine Probe mit 2 Th. Kaliumnitrat und 10 Th. Kaliumcarbonat zur Zerstörung des Cyans glüht, in Wasser löst, mit Salpetersäure übersättigt und Silberlösung hinzusetzt (Pauly in „Real-Encyclopädie der gesammten Pharmacie"; nach Krauch).

Schwefelkalium und Kieselsäure erkennt man in bekannter Weise.

Bei allen diesen Prüfungen ist selbstverständlich Rücksicht auf entweichende Blausäure zu nehmen.

Kalium hydricum (Krauch).

Krauch hat für die drei Handelssorten „Kalium hydric. puriss." (sive „Kalium hydric. e Kalio sulfuric. et Baryta hydric. parat."), „Kalium hydric. pur." (sive „Kalium hydric. alcohol. depurat.") und „Kalium hydric. depurat." ganz besonders eingehende Prüfungsvorschriften mitgetheilt, auf welche wir verweisen müssen.

Zu berücksichtigende Verunreinigungen sind: Thonerde, Kieselsäure, Chlorid, Schwefelsäure, Salpetersäure, schwere Metalle, Kalk, Kohlensäure, Phosphorsäure, Borsäure. Ferner hat man auf klare Löslichkeit zu prüfen.

Man hat bei der Anstellung dieser Prüfungen die Anforderungen entsprechend herabzumindern, je weniger rein das betr. Präparat nach seiner Bezeichnung ist. So verlangt beispielsweise Krauch für „purissim." eine klare Lösung von 5 g mit 10 ccm Wasser, für „alcoh. depurat." aber eine solche für 10 g in 40 ccm Wasser (also doppelt so viel Wasser). So darf bei „purissim." absolut keine Kieselsäure vorhanden sein, es muss also eine vollkommen klare Lösung des Trockenrückstandes stattfinden, während bei „alcoh. depurat." eine wenig trübe Lösung gestattet ist. So ist im ersteren Falle keinerlei Abscheidung von Thonerde nach mehreren Stunden gestattet, während im zweiten Falle nach längerem Stehen der Flüssigkeit ein geringer Thonerde-Niederschlag entstehen darf und während bei „Kalium hydric. depurat." sofortige Ausscheidung von Thonerdeflocken nicht zu beanstanden sind. Auch Chlorid (ca. 1 Proc.) und Kieselsäure darf letzteres Präparat enthalten.

Wir geben hier nur die Krauch'schen Vorschriften zur Prüfung des „Kalium hydric. puriss." auf Thonerde, Salpetersäure (mit Indigo) und Kohlensäure.

a) Thonerde: 5 g werden in 10 ccm Wasser gelöst und die farblose, klare Lösung wird mit Essigsäure übersättigt, alsdann ein kleiner Ueberschuss von Ammon zugegeben, die Flüssigkeit auf ca. 100 ccm gebracht, $^1/_2$ Stunde im Becherglase auf dem Dampfbade erwärmt, so dass sie nur noch schwachen Geruch nach Ammon zeigt, bezw., wenn kein überschüssiges Ammon mehr vorhanden sein sollte, nach dem Erwärmen noch 1 oder 2 Tropfen zugegeben und nun mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur bei Seite gestellt; es zeigt sich keine Abscheidung von Flocken oder eines sonstigen Niederschlages.

b) Salpetersäure (Indigoprobe): 2 g werden mit 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, ein Tropfen einer mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnten Indigolösung und ca. 10 ccm conc. Schwefelsäure zugegeben; auch nach längerem Stehen erscheint die Flüssigkeit noch blau.

c) Kohlensäure: 5 g Kalium hydric. puriss. sollen mit 25 ccm 90proc. Alkohol eine klare und farblose Lösung geben.

Venable und Callison[1]) fanden selbst in der reinsten Sorte Aetzalkali von Schuchardt, Marquart und Trommsdorff über 0,1 Proc. Borsäure. Die Prüfung erfolgte nach dem Meissl'schen Verfahren zum Nachweise von Borsäure in Milch, d. h. die Aetzalkalien wurden in einer Platinschale mit Salzsäure neutralisirt, das Salz mit sehr verdünnter Salzsäure (1 : 100) befeuchtet, einige Tropfen Curcumatinctur hinzugegeben und auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, wobei Spuren von Borsäure eine kirsch- oder zinnoberrothe Färbung verursachen[2]).

Kalium jodatum puriss. (Pharm. germ. III).

Zu berücksichtigende Verunreinigungen: Kaliumcarbonat, Kaliumcyanid, Schwefelsäure, schwere Metalle, jodsaures Salz, Chloride, Bromide, Salpetersäure.

Weppen und Lüders[3]) betonen, dass die besten Marken der leistungsfähigsten Fabriken Kaliumcarbonat bei der Prüfung mittelst befeuchteten Lackmuspapieres erkennen lassen, dass zwar ein absolut neutrales Jodkalium auf ihre Veranlassung von einer Firma zu einem höheren Preise geliefert wurde, dass aber die absolute Neutralität offenbar nicht solchen Werth habe, um eine derartige Vertheuerung des ohnehin nicht billigen Präparates zu rechtfertigen.

Besonders wichtig ist die Prüfung auf Jodat, von welchem das zur Herstellung von $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung verwendete Jodkalium vollkommen

[1]) Journ. anal. Chem. **1890**, 196.

[2]) H. Trommsdorff konnte in den jetzt von ihm in den Handel gebrachten Präparaten Borsäure nicht nachweisen.

[3]) Apoth. Z. **1890**, 595.

frei sein muss. Man bereitet sich mit sorgfältig ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser (kohlensäurehaltiges Wasser macht Jod aus Jodkalium frei!) eine Lösung von 1 : 20 und setzt alsbald (neutrale) Stärkelösung und (vollkommen reine) verdünnte Schwefelsäure zu. Eine sofortige violette Färbung darf nicht eintreten. Dieselbe kann aber auch von Bromat oder Chlorat herrühren. Eine Jodkaliumlösung 1 : 20 darf mit verdünnter Schwefelsäure auch nicht die geringste gelbe Färbung (Jodat) geben. Desgleichen muss eine Probe des Salzes in verdünnte Schwefelsäure eingetragen, sich darin ruhig und ohne Färbung auflösen.

Zum Nachweis von Salpetersäure erwärmt man 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge und je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver, wobei kein Geruch nach Ammoniak auftreten darf.

Auf Cyankalium prüft man durch Zusatz von 1 Körnchen Ferrosulfat, 1 Tropfen Eisenchloridlösung und etwas Natronlauge, gelindes Erwärmen und hierauf folgendes Uebersättigen mit Salzsäure (Blaufärbung).

Chlorid und Bromid erkennt man in bekannter Weise durch Behandeln des Silberniederschlages mit Ammoniak und Uebersättigen des Filtrates mit Salpetersäure.

Kalium nitricum puriss. (Pharm. germ. III).

Zu berücksichtigende Verunreinigungen: Sulfat, Chlorid und Chlorat (keine Trübung mit Silberlösung vor und nach dem Glühen!), Kalk und schwere Metalle.

Kalium nitros. puriss. (Krauch).

Nach Krauch enthält das Präparat ca. 90 Proc. KNO_2. Höher als 86 Proc. konnte ich dasselbe bisher leider nicht erhalten, der Gehalt schwankt meist zwischen 83 und 86 Proc.

Man prüft die wässerige Lösung auf schwere Metalle.

Kalium oxalicum neutrale und Kalium tetraoxalicum.

Farblose Krystalle von genau entsprechendem Oxalsäuregehalt, absolut frei von Cl, H_2SO_4 und Metallen An Stelle der Oxalsäure für titrirte Lösungen empfohlen.

Kalium permanganic. pur. (Pharm. germ. III).

Prüfungen auf Neutralität, Sulfate, Chloride und Nitrate. Zum Nachweise letzterer wird die Lösung von 0,5 g des Salzes in 5 ccm heissem Wasser allmählich mit Oxalsäure entfärbt. Es darf alsdann eine Mischung von 2 ccm des klaren Filtrates mit 2 ccm Schwefelsäure beim Ueberschichten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung eine gefärbte Zone nicht zeigen.

Sulfate und Chloride: 0,5 g müssen, mit 2 ccm Weingeist und 25 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, ein farbloses Filtrat geben, welches nach dem Ansäuern mit Salpetersäure weder durch Kaliumnitrat- noch durch Silbernitratlösung mehr als opalescirend getrübt wird.

Kalium permanganic. puriss. (Krauch).

Sei 99—100procentig, frei von Schwefelsäure, Chlorid und Nitrat.

Es soll auch vorgekommen sein, dass Arsen im Permanganat gefunden wurde, wesshalb es bei Verwendung für forensische Untersuchungen angezeigt ist, auch hierauf zu prüfen.

Kalium rhodanatum puriss. cryst.

Prüfung auf schwere Metalle, Sulfat und Eisen.

Eisen: Die Lösung (1 : 20) bleibt nach Zusatz von wenig verdünnter Salzsäure [1 ccm H Cl (1,19) + 10 ccm Wasser] vollständig farblos.

Minimale Spuren von Eisen lassen sich durch folgende Reaktion noch nachweisen: 3 g werden in 7 ccm Wasser gelöst, 1 ccm $^1/_1$ N.-Schwefelsäure zugesetzt und mit 10 ccm Aether geschüttelt. Dieser muss voll kommen farblos bleiben. (Fres. 3, 370.)

Kalium stibicum pur.

Die frisch bereitete Lösung sei nach Krauch ohne Einwirkung auf Lackmuspapier, gebe mit Chlornatrium einen krystallinischen Niederschlag, dagegen keine Niederschläge mit Chlorkalium und Chlorammonium. Sie sei frei von Salpetersäure.

Ein vollkommen neutrales Präparat ist im Handel selten zu finden.

Kalium sulfhydrat.

Es sei in Wasser und Weingeist zu farbloser Flüssigkeit löslich, von gelb-rosarother Farbe. Säuren entwickeln aus der wässerigen Lösung Schwefelwasserstoff ohne Abscheidung von Schwefel. Es ist hierauf besonderes Gewicht zu legen, da die Handelsproducte fast stets $Na_2 S_2$ etc. enthalten. Ein von diesen Sulfiden freies Präparat erhält man nur, wenn man es unter Abschluss der Luft herstellt.

Liquor Ammon. caust. pur.

Prüfungen auf Flüchtigkeit (Spur von Rückstand gestattet), Kohlensäure, Metalle, Schwefelsäure, Chlorid und Pyridin.

Letzteres findet sich nicht selten im Salmiakgeist. Zu seinem Nachweise wird derselbe (etwa 10 ccm) mit dem 3fachen Volumen Wasser verdünnt und mit Salpetersäure übersättigt (keine Gelbfärbung!).

Ein Gemisch von gleichen Theilen Salmiakgeist und Kalkwasser darf nach dem Aufkochen nur eine sehr schwache Trübung zeigen. Das vor-

herige Aufkochen ist nach Hertkorn (Chem. Z. **1891**, 1493) nothwendig, weil die Aufnahme von Kohlensäure in einer conc. Salmiaklösung nicht oder nur wenig unter Bildung von kohlensaurem Ammon, sondern hauptsächlich unter Bildung von carbaminsaurem Ammon vor sich geht.

Liquor Ammon. hydrosulfurat. (Krauch).

Es sei völlig flüchtig und frei von Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak.

Liquor Natri caust. pur. N-frei.

(Reine Natronlauge.)

Spec. Gew. 1,30. Untersuchung wie bei Natrium hydric. alcohol. dep. Der Krauch'schen Prüfung wäre noch die auf Ammoniak zuzufügen: darf in einer Schicht von 10 cm bei Zusatz von Nessler's Reagens nach 15 Minuten langem Stehen keine Färbung zeigen.

Magnesium carbonic. (Pharm. germ. III).

Prüfungen auf Metalle, Thonerde, Kalk, Schwefelsäure, Chlor, in essigsaurer Lösung (1 : 50), ferner auf Eisen und Alkalien (eisenhaltige Präparate geben mit Salzsäure eine gefärbte Lösung, Alkalien verrathen sich als Rückstand des durch Kochen mit Wasser erhaltenen Filtrates).

Magnesium chlorat. puriss. (Krauch).

Prüfungen auf klare Löslichkeit von 2 g in 10 ccm Alkohol absolut., ferner Metalle, Kalk, Phosphorsäure. Zum Nachweis letzterer werden 3 g in 20 ccm Wasser gelöst, Chlorammonium und Ammon im Ueberschuss hinzugegeben und alsdann die Flüssigkeit längere Zeit bei Seite gestellt.

Magnesium oxydat. pur.

0,2 g werden mit 10 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten von der überstehenden Flüssigkeit 5 ccm abfiltrirt; das Filtrat darf nur schwach alkalisch reagiren und beim Verdampfen nur einen sehr geringen Rückstand hinterlassen. Die rückständige, mit Wasser gemischte Magnesia, in 5 ccm verdünnte Essigsäure gegossen, muss eine Flüssigkeit geben, in welcher sich nach vollkommener Lösung nur wenige vereinzelte Gasbläschen zeigen. Die Lösung werde durch Ammoniumoxalat bei kräftigem Schütteln nicht sofort verändert und durch Bariumnitrat, sowie nach Zugabe von Salpetersäure durch Silbernitrat selbst nach 2 Minuten nicht mehr als opalisirend getrübt.

0,4 g Mg O müssen sich in 10 ccm verdünnter Salzsäure farblos lösen; diese Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser in keiner Weise, nach

Zugabe von überschüssigem Ammoniak durch Schwefelammonium nicht sofort verändert werden.

Das Präparat ist in neuerer Zeit leicht schwefelsäurefrei im Handel zu haben[1]).

Natrium metallic. puriss.

Die Lösung ist bezüglich metallischer Beimengungen wie Natr. hydric. puriss. zu prüfen.

Natrium aceticum puriss. (Pharm. germ. III).

Mögliche Verunreinigungen: Chlor, Schwefelsäure, Kalk, Metalle (spec. Eisen).

Natrium biboracicum pur. (Pharm. germ. III).

Zu prüfen auf Carbonat, Chlorid und Sulfat, schwere Metalle, und Erden.

Natrium bicarbonic. puriss. (Pharm. germ. III).

Mögliche Verunreinigungen: Monocarbonat Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, schwere Metalle, Ammoniak, Chlor, Thiosulfat, Arsen.

Auf die drei letztgenannten Bestandtheile prüft man die wässerige, mit Essigsäure übersättigte Lösung (1:50) mit Silbernitrat, wobei höchstens eine sehr schwach-opalisirende, weisse Trübung entstehen darf.

Vgl. auch im Abschnitte „Soda“ dieses Bandes die Prüfung des Bicarbonates auf Monocarbonat etc.

Natrium carbonic. puriss. (Pharm. germ. III) und Natrium carbon. chem. pur.

Das Natr. carbonic. puriss. enthält nach Krauch noch minimale Spuren von Eisen, Chlorid und Sulfat.

Das Natrium carbon. chem. pur. (pro analysi) von E. Merck fand Kissling[1]) noch etwas bicarbonathaltig. Neuerdings wird dies Präparat von Merck auch vollständig bicarbonatfrei geliefert.

Siehe auch den Abschnitt „Soda“.

Natrium chlorat. chem. puriss. (Pharm. germ. III).

Meiner Ansicht nach wird ein dieser Pharm. entsprechendes Präparat auch für alle analytischen Zwecke dienen können.

---

[1]) Bekanntlich hatte die Pharmacopoe-Commission des Deutschen Apotheker-Vereins im Gegensatze zu Pharm. Germ. II eine geringe Reaction auf Schwefelsäure gestattet, wie dies auch bei dem Ausgangsmaterial der gebrannten Magnesia, dem Magnes. carbonic. erlaubt ist.

Prüfungen auf klare Löslichkeit in Wasser, Kieselsäure, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Kalium und Jod.

Die concentrirte Lösung des Salzes darf mit Platinchlorid auch bei längerem Stehen keine Fällung geben (Kalium) und 20 ccm der wässerigen Lösung des Salzes (1:20) mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung und hierauf mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht färben (Jod).

Siehe auch den Abschnitt „Salz und Sulfat" in diesem Bande.

Natrium hydricum puriss. (Krauch).

Die Prüfung geschieht ganz nach ähnlichen Grundsätzen und auf dieselben Verunreinigungen wie bei Kalium hydric. und muss im Uebrigen auf Krauch verwiesen werden.

Natrium hyposulfuros. puriss. (Krauch).

Man prüft auf kohlensaures, schwefelsaures und schwefligsaures Natrium mit Chlorbarium und auf freies Alkali mit Phenolphtaleïn (ganz schwache Röthung gestattet).

Natrium nitric. puriss. (Pharm. germ. III).

Siehe auch den Abschnitt „Salpetersäure" (Natronsalpeter als Rohmaterial) in diesem Bande.

Natrium nitro-prussic. cryst.

Prüfung auf Schwefelsäure.

Natrium nitrosum puriss.

Prüfung wie Kalium nitrosum.

Natrium phosphoricum puriss.

Prüfungen auf Chlorid, Nitrat (Nachweis wie bei Kalium hydricum S. 210), Sulfat und Carbonat, schwere Metalle, Kali und Arsen.

Natrium phosphoric. ammoniacal. pur.

Prüfungen auf Verunreinigungen wie bei Natr. phosphoric.

Natrium phospowolframic.

Das Handelsproduct enthält oft grosse Mengen Chlornatrium und Wolframsäure. Das für analytische Zwecke, besonders für die jetzt in Aufnahme kommenden titrimetrischen Alkaloidbestimmungen bestimmte Präparat darf nur Spuren dieser Verunreinigungen enthalten.

Natrium pyrophosphoric. puriss.

Zu prüfen wie Natr. phosphoricum, ferner auf Abwesenheit von Orthophosphat: Der mit Silberlösung erzeugte Niederschlag darf nicht gelb gefärbt sein.

Natriumsulfhydrat.

Dasselbe bilde farblose bis schwach gelbliche Krystalle, welche in Wasser und Weingeist völlig löslich sein müssen. Diese Lösung 1 : 10 darf beim Stehen keinen Bodensatz von Metallsulfiden zeigen, vergl. Kaliumsulfhydrat.

Natrium sulfurat. puriss. cryst.

Farblose oder schwach gelbe Krystalle, in Wasser und Weingeist klar löslich zu fast farbloser Flüssigkeit, welche beim Stehen keine Abscheidung von Metallsulfiden geben darf.

Natrium sulfurosum puriss.

Farblose Krystalle, in Wasser leicht löslich. Diese Lösung reagirt schwach alkalisch; es sei möglichst frei von Schwefelsäure.

Natrium sulfuric. puriss.

Prüfung nach Pharm. Germ. III.

Natrium wolframic. pur.

Prüfung nach Krauch auf Chlorid und Sulfat.

Nitroso-β-Naphtol.

Diese Verbindung findet neuerdings auf Empfehlung von Ilinsky und von Knorre (Ber. XVII, 2851; XVIII, 699. — Z. anal. Ch. 1889, 234) zur Trennung von Cobalt und Nickel, zur Bestimmung von Kupfer etc. vielfach Anwendung. Das Präparat bildet ein orangegelbes, bräunliches Pulver vom Schmelzpunkt 109,5°.

Phenylhydrazin.

Dieses Präparat findet jetzt Anwendung in der analytischen Praxis zur Abscheidung von Zuckerarten sowie zum Nachweis von Vinylalkohol im Aether (Arch. Pharm. 27, 964) nach Poleck und Thümmel. Es sei eine schwach gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 230—240° C. siedet und beim Abkühlen erstarrt.

Platin. chlorat. sicc.

Prüfung wie bei Krauch.

Das Platinchlorid des Handels enthält oft beträchtliche Mengen von Iridium- und Palladiumsalz, welche bei Verwendung für analytische Zwecke zu bedeutenden Fehlern Veranlassung geben würden; H. Trommsdorff stellt für analytische Zwecke ein Präparat her, welches — nach der Methode von W. v. Schneider (Ann. Spl. 5, 261) gewonnen — frei von diesen Begleitern ist.

Auch E. Merck stellt das Platinchlorid pro analysi seit neuerer Zeit aus dem reinsten Platin des Handels, welches höchstens 0,01 Proc. Verunreinigung enthält, her, wodurch den höchst möglichen Anforderungen am

sichersten Genüge geleistet wird. Die Beobachtung Holleman's (Chem. Z. **1892**, 35), dass im Platinchlorid des Handels zuweilen Schwefelsäure in nicht unerheblicher Menge vorkomme, kann E. Merk nicht bestätigen.

Plumbum acetic. puriss.

Prüfung auf Chlor, Salpetersäure, Kupfer, Eisen, Erden und Alkalien.

Plumbum chronicum purum.

Prüfung auf organische Substanzen — CO_2 — beim Glühen und wasserlösliche Stoffe.

Plumbum oxydat. puriss.

Prüfung nach Krauch (Kohlensäure, Kupfer, Thonerde, metall. Blei, Chlor und Salpetersäure).

Ferner soll aber die wässerige Auskochung beim Verdunsten keinen Rückstand von Alkalien resp. Alkalicarbonaten hinterlassen.

Plumbum hyperoxydatum.

Bei Behandlung mit Salpetersäure dürfen nur Spuren von Pb in Lösung gehen, in dieser Lösung sich aber andere Metalle oder Chlor nicht nachweisen lassen.

Solutio stanni chlorati.

Diese Lösung muss immer in kühlen Räumen verwahrt werden, da sie sonst einen Theil des HCl-Gases wieder abgiebt.

Stärke, löslich.

Dieses Präparat ist in neuerer Zeit beliebt geworden. Es ist darauf zu sehen, dass die durch Jod eintretende Färbung rein blau und nicht violett ist, in welch' letzterem Falle die Stärke dextrinhaltig ist. Das Präparat muss beim Erwärmen mit Wasser eine klare Lösung geben.

Stannum chlorat. ceyst. pur.

Prüfung wie bei Krauch (Erden und Alkalien, Schwefelsäure, Ammoniak und Arsen).

Tannin = Acid. tannic. puriss.

1 g hinterlasse beim Glühen nur Spuren von Rückstand. 2 g lösen sich klar in 10 ccm Alkohol, welche Lösung auch durch Zusatz von 10 ccm Aether nicht getrübt wird.

Thymol puriss.

Von einigen Seiten als Reagens auf Zucker empfohlen. Farblose, grosse, durchsichtige, fettiganzufühlende Krystalle von charakteristischem Geruch. Schmelzpunkt 50°, ohne Rückstand verbrennlich.

Uranium acetic. puriss.

Gelbes Krystallpulver (Prüfung wie bei U. nitricum).

Uranium nitricum puriss.

Prüfung wie bei Krauch (auf Schwefelsäure, Erden, sonstige Metalle und Uranoxydulsalz). Zur Prüfung auf letzteres wird 1 g in 20 ccm Wasser gelöst und mit 1 ccm Schwefelsäure angesäuert, worauf es sich auf Zusatz von 1 Tropfen Normalchamäleon (1 ccm = 0,0056 Fe) röthen soll.

Die Handelsproducte halten die Prüfung auf Oxydulsalz mit Chamäleon öfters nicht aus.

Zincum chloratum pur. (Pharm. germ. III).

Die Lösung von 1 Th. Chlorzink in 1 Th. Wasser sei klar oder höchstens schwach getrübt.

Die wässerige Lösung (1 : 10) darf, nach Zusatz von Salzsäure, weder durch Bariumnitratlösung (SO_3) getrübt, noch durch Schwefelwasserstoffwasser (fremde Metalle) gefärbt werden.

Zincum metallicum puriss.

Hierfür, sowie für Zinc. metallic., arsenfrei für forensische Zwecke und Zincum metallic. pulv., sind die Krauch'schen Prüfungsvorschriften maassgebend, nur bei Zinc. metall. pulv. dürfte die Probe auf Ammon zu empfehlen sein (der kalte, wässerige Auszug darf mit Nessler's Reagens keine Färbung geben).

Zincum oxydatum puriss. v. hum. parat. (Pharm. germ. III).

Es ist noch Indifferenz gegen Permanganatlösung zu verlangen.

Nach Kremel[1]) wird 1 g Zinkoxyd mit 10 ccm Wasser zur Austreibung der Luft in einem Reagircylinder erwärmt und dann in 10 ccm Essigsäure gegossen, wobei unter kaum merklicher Kohlensäureentwickelung eine vollkommen klare Lösung entstehen muss. Mit überschüssigem Ammoniak versetzt, muss diese Lösung durch Schwefelwasserstoff rein weiss gefällt werden. Die Handelswaare enthält häufig grössere Mengen Sulfate, sowie auch nicht selten Eisen und Mangan.

[1]) Pharm. Post **1889**, 241.

Zweiter Theil,

enthaltend die für

die Praxis wichtigen analytischen Untersuchungsmethoden der Grossindustrie, der Versuchsstationen und Handelslaboratorien nebst den Untersuchuugen des gerichtlichen Chemikers.

Chemische Fabriken.

Chemische Fabriken im engeren Sinne des Wortes sind solche, welche die technisch wichtigsten anorganischen Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure) und Alkalisalze (Soda, Potasche, Salpeter etc.) darstellen. Sehr häufig verbinden die chemischen Fabriken mit der Schwefelsäurefabrikation die Fabrikation k. Düngers. Neben der calcinirten und krystallisirten Soda wird die kaustische Soda (Aetznatron) in grossen Quantitäten dargestellt. Auf die ausschliessliche Fabrikation der letzteren haben sich in neuerer Zeit (namentlich englische) ehemalige Leblanc-Sodafabriken verlegt, indem sie die gesammten gewonnenen Sodalaugen causticiren. Aus den Sodarückständen wird der Schwefel regenerirt.

Geringer ist die Zahl der chemischen Fabriken, welche Chlorkalk Conversions-Salpeter (aus Stassfurter Chlorkalium und Perusalpeter), Potasche (nach Le Blanc) u. dgl. fabriciren.

Diejenigen chemischen Fabriken, welche hauptsächlich Schwefelsäure darstellen (keine Soda), verbinden mit dieser Fabrikation häufig die Fabrikation der Salpetersäure und des Sulfats (schwefelsauren Natrons), des ersten Zwischenproductes der Sodafabrikation, wobei natürlich auch die Salzsäure als Nebenproduct gewonnen wird.

Manche grossen Theerfarbenfabriken stellen die für ihren Betrieb nöthigen Säuren (einschliesslich der rauchenden Schwefelsäure) sowie Soda und kaustische Soda selbst her.

In Bezug auf die analytische Controle kommt die Fabrikation der Schwefelsäure und der Soda in erster Linie in Betracht.

I. Schwefelsäure.

Von

Dr. Böckmann.

A. Das Rohmaterial für die Erzeugung der schwefligen Säure.

Früher wurde hierfür allgemein der sicilianische Schwefel[1]) verwendet. Jetzt gebraucht man statt dessen die Pyrite. Einige Fabriken (wie die „Rhenania“ zu Stollberg bei Aachen) rösten Zinkblende, deren Abbrände sie an benachbarte Zinkhütten liefern. Auch der Gasschwefel der Reinigungsmasse der Gasfabriken wird, in geeigneten Verhältnissen mit den Pyriten gemischt, zur Erzeugung der schwefligen Säure verwendet. Die Pyrite werden entweder in Stücken von der etwaigen Grösse eines Hühnereies oder in Pulverform geröstet.

Auf Hüttenwerken, wo Schwefelmetalle behufs Gewinnung des Metalles zuerst geröstet werden müssen, wird die schweflige Säure, resp. Schwefelsäure als Nebenproduct gewonnen.

1. Der Schwefel.

a) Sicilianischer und regenerirter Schwefel. Man bestimmt in demselben Schmelzpunkt, Feuchtigkeit, Asche, Shwefel, wozu unter Umständen noch eine qualitative Prüfung auf Arsen und die Ermittelung des specifischen Gewichtes kommt.

Der Schmelzpunkt wird in bekannter Weise ermittelt, indem man zwei etwas von dem Schwefel enthaltende capillare Schmelzpunktbestimmungsröhrchen in einem concentrirte Schwefelsäure enthaltenden kleinen Becherglase unter Umrühren der Säure bei kleiner Flamme bis zum Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt. Unreiner Schwefel wird unter 111,5° schmelzen.

[1]) In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika wurde nach De Wilde zur Zeit der Weltausstellung zu Philadelphia (1876) trotz des Pyritreichthums dieses Landes noch beinahe ausschliesslich sicilianischer Schwefel zur Fabrikation der Schwefelsäure verwendet. Dies ist nun anders geworden und brannten nach Lunge schon in 1884 18 Fabriken der Union Pyrite.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit[1]) trocknet man eine (um Verdunstung von Wasser während des Zerreibens zu verhüten) unzerriebene, allenfalls grob zerkleinerte Durchschnittsprobe von 100 g einige Stunden bei 100° im Trockenschrank oder auf dem Wasserbade.

Die Asche[1]) wird durch Verbrennen von 10 g Schwefel in einer tarirten Porzellanschale und Wägen des Rückstandes ermittelt.

Der Schwefel[2]) wird wie folgt bestimmt. Man löst 50 g des fein gepulverten Rohschwefels durch Digestion mit 200 g Schwefelkohlenstoff in einer verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur und bestimmt die Temperatur t und das specifische Gewicht der Lösung = s, welches vermittelst folgender Formel (gültig bis 25° C.) auf das specifische Gewicht bei 15° = S reducirt wird:

$$S = s + 0{,}0014\ (t - 15^{0})$$

Aus der gefundenen Zahl S ermittelt man mittelst der umstehenden Tabelle den Procentgehalt der Lösungen an Schwefel, welcher, mit 4 multiplicirt, die Procentigkeit des Rohschwefels an Reinschwefel ergiebt.

Zur qualitativen Prüfung auf Arsen wird nach Hager's Kramamethode[3]) 1 g Schwefel mit 15 Tropfen Ammoniak und 2 ccm Wasser durchschüttelt, nach $^1/_2$ Stunde auf ein Filter gebracht und das Filtrat in einem Reagirglase mit 30 Tropfen Salzsäure und 15 Tropfen Oxalsäurelösung versetzt. Alsdann stellt man einen Streifen blanken Messingbleches hinein und erhitzt auf 60—100°, worauf bei Gegenwart von Arsen sofort ein eisenfarbiger bis schwarzer Ueberzug auf dem Blech entsteht.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes nimmt man nur dann vor, wenn Farbe oder Geruch des Schwefels etwas Auffallendes zeigen. An dieser Stelle sei auch daran erinnert, dass der regenerirte Schwefel der Sodarückstände anfangs leichter und dunkler gefärbt war, als der sicilianische, sowie eigenthümlichen unangenehmen, von Wasserstoffpersulfid herrührenden Geruch hatte.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes kann mittelst des Schumann'schen Volumenometers (S. 101) geschehen.

b) Der Gasschwefel. Da derselbe durch Sägespäne, Kalk, theerige Stoffe etc. verunreinigt ist, kommt von allen unter a) angeführten Prüfungen nur die Ermittelung des Gehaltes an Schwefel in Betracht. Letzterer kann wegen der ihn begleitenden starken Verunreinigungen und wegen der Thatsache, dass ein Theil von ihm bei seinem Verbrennen durch den Kalk zurückgehalten wird, nicht auf gewöhnlichem Wege bestimmt werden.

---

[1]) Lunge's Taschenbuch **1883,** S. 87.

[2]) Macagno, Chem. N. **43,** 192; Lunge's Taschenbuch **1883,** S. 88.

[3]) Pharm. Centr. **1884,** 265 u. 443.

Specifische Gewichte der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei 15° C. (Macagno, Chem. News 43, 192).

Spec. Gew.	Gr. Baumé	% S.	Spec. Gew.	Gr. Baumé	% S.	Spec. Gew.	Gr. Baumé	% S.
1·271	30·7	0	1·312	34·3	9·9	1·353	37·7	19·9
1·272	30·8	0·2	1·313	34·4	10·2	1·354	37·7	20·1
1·273	30·9	0·4	1·314	34·5	10·4	1·355	37·8	20·4
1·274	31·0	0·6	1·315	34·6	10·6	1·356	37·9	20·6
1·275	31·1	0·9	1·316	34·7	10·9	1·357	38·0	21·0
1·276	31·2	1·2	1·317	34·7	11·1	1·358	38·1	21·2
1·277	31·3	1·4	1·318	34·8	11·3	1·359	38·1	21·5
1·278	31·4	1·6	1·319	34·9	11·6	1·360	38·2	21·8
1·279	31·5	1·9	1·320	35·0	11·8	1·361	38·3	22·1
1·280	31·5	2·1	1·321	35·1	12·1	1·362	38·3	22·3
1·281	31·6	2·4	1·322	35·2	12·3	1·363	38·4	22·7
1·282	31·7	2·6	1·323	35·2	12·6	1·364	38·5	23·0
1·283	31·8	2·9	1·324	35·3	12·8	1·365	38·6	23·2
1·284	31·9	3·1	1·325	35·4	13·1	1·366	38·7	23·6
1·285	32·0	3·4	1·326	35·5	13·3	1·367	38·8	24·0
1·286	32·1	3·6	1·327	35·6	13·5	1·368	38·8	24·3
1·287	32·2	3·9	1·328	35·7	13·8	1·369	38·9	24·8
1·288	32·3	4·1	1·329	35·7	14·0	1·370	39·0	25·1
1·289	32·3	4·4	1·330	35·8	14·2	1·371	39·1	25·6
1·290	32·4	4·6	1·331	35·9	14·5	1·372	39·1	26·0
1·291	32·5	4·8	1·332	36·0	14·7	1·373	39·2	26·5
1·292	32·6	5·0	1·333	36·1	15·0	1·374	39·3	26·9
1·293	32·7	5·3	1·334	36·1	15·2	1·375	39·4	27·4
1·294	32·7	5·6	1·335	36·2	15·4	1·376	39·4	28·1
1·295	32·8	5·8	1·336	36·3	15·6	1·377	39·5	28·5
1·296	32·9	6·0	1·337	36·4	15·9	1·378	39·6	29·0
1·297	33·0	6·3	1·338	36·4	16·1	1·379	39·7	29·7
1·298	33·1	6·5	1·339	36·5	16·4	1·380	39·8	30·2
1·299	33·2	6·7	1·340	36·6	16·6	1·381	39·8	30·8
1·300	33·3	7·0	1·341	36·7	16·9	1·382	39·9	31·4
1·301	33·4	7·2	1·342	36·8	17·1	1·383	40·0	31·9
1·302	33·4	7·5	1·343	36·8	17·4	1·384	40·1	32·6
1·303	33·5	7·8	1·344	36·9	17·6	1·385	40·1	33·2
1·304	33·6	8·0	1·345	37·0	17·9	1·386	40·2	33·8
1·305	33·7	8·2	1·346	37·1	18·1	1·387	40·3	34·5
1·306	33·8	8·5	1·347	37·2	18·4	1·388	40·3	35·2
1·307	33·9	8·7	1·348	37·2	18·6	1·389	40·4	36·1
1·308	34·0	8·9	1·349	37·3	18·9	1·390	40·5	36·7
1·309	34·1	9·2	1·350	37·4	19·0	1·391	40.6	37·2
1·310	34·2	9·4	1·351	37·5	19·3			
1·311	34·2	9·7	1·352	37·6	19·6		(gesättigt)	

Man wendet desshalb die Methode von Zulkowsky[1]) an, welche nur auf den gewinnbaren Theil des Schwefels Rücksicht nimmt.

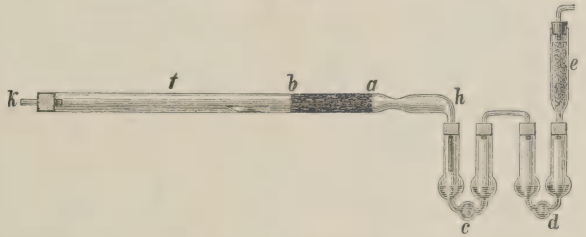
Diese Methode beruht darauf, dass man den Gasschwefel mit Hülfe von platinirtem Asbest verbrennt, die Gase in eine Lösung von Aetzkali

[1]) Dingl. **241,** 52; Lunge's Taschenbuch **1883,** S. 89.

unter unterbromigsaurem Kali leitet und die dort condensirte, resp. gebildete Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbarium bestimmt.

Die Verbrennung geschieht in einem 60 cm langen Verbrennungrohr (Fig. 43), welches bei *a* verengt und dessen Ende zu einem 10 cm langen nicht zu dünnen, abwärts gerichteten Röhrchen ausgezogen ist. Zwischen *a* und *b* kommt eine 20—25 cm lange Schicht platinirter Asbest, 7—10 cm dahinter ein Porzellanschiffchen mit ca. 0,4 g Gasschwefel. Das Rohrende bei *k* wird mit einem Sauerstoff-Gasometer in Verbindung gesetzt. Zur Absorption dienen die beiden Kugel-U-Rühren *c* und *d* von 14 cm Höhe und das mit Glaswolle gefüllte Rohr *e*. Die Absorptionsflüssigkeit wird bereitet, indem man 180 g mit Alkohol von Sulfaten gereinigtes Aetzkali in Wasser löst, 100 g Brom unter Abkühlung eintropfen lässt und auf 1 l verdünnt. 30 ccm hiervon genügen zur Bestimmung von 0,5 g Schwefel. Auf das Rohr *e* soll damit befeuchtet werden.

Fig. 43.



Man erhitzt zuerst den Theil des Rohres zwischen *a* und *b* zur Rothgluth, indem man gleichzeitig feuchten Sauerstoff einleitet; darauf das Schiffchen von der Rechten zur Linken hin, schliesslich bis zur Stelle f. Der Gasstrom viel stärker als bei einer Elementaranalyse sein, damit kein Schwefel unverbrannt erweicht, aber nicht so stark, dass SO_2 unabsorbirt entweichen könnte. So lange sich bei *h* ein Beschlag zeigt, muss man ihn mit einem Bunsen-Brenner in die Vorlage treiben; wenn dies aufhört, ist der Versuch beendet, was ca. 1 Stunde dauern wird. Man nimmt die Vorlagen ab, entleert und spült sie aus und gewinnt auch die in *h* zurückgebliebene Schwefelsäure, indem man durch *k* mehrmals Wasser aufsaugt. Sämmtliche Flüssigkeiten werden vereinigt, mit Salzsäure übersättigt, um das Aetzkali und unterbromigsaure Kali zu zersetzen, erhitzt, nöthigenfalls concentrirt und die Schwefelsäure aus kochender Lösung mit heisser Chlorbariumlösung gefällt.

Dieses Verfahren lässt sich auch zur Prüfung von Schwefelkiesen auf ihren Gehalt an nutzbarem Schwefel anwenden; hier muss man jedoch den platinirten Asbest weglassen und nimmt desshalb ein nur 40 cm langes, vorn ausgezogenes und umgebogenes Verbrennungsrohr.

2. Die Pyrite.

Die wichtigste Bestimmung ist natürlich die Ermittelung des Gehaltes an Schwefel. Ausserdem werden noch häufiger die Feuchtigkeit, seltener Kupfer, Arsen, Zink und kohlensaure Erden bestimmt. Die vollständige Analyse der Pyrite wird nur äusserst selten (so gut wie gar nicht) und dann wohl nur bei dem erstmaligen Bezuge dieses Rohmateriales vorgenommen, nach M. Liebig[1]) verleiht ein hoher Gehalt an Kieselsäure gewisser kupferhaltigen spanischen Kiesen „explosive" Eigenschaften (Rösten unter starker Verpuffung!) und verringert den Werth der Abbrände.

a) Herstellung einer richtigen Durchschnittsprobe. Die sorgfältigst ausgeführten Analysen können selbstverständlich dem Fabrikanten nur dann etwas nützen, wenn sie den durchschnittlichen Gehalt der fraglichen Sendung repräsentiren. Zur Erzielung einer richtigen Durchschnittsprobe liest man zunächst von jeder Schiffs-, Waggon- oder Wagenladung geeignete Stücke, deren Zahl wieder von der Grösse der Ladung abhängt, aus. Die Stücke lässt man in einem sauberen, trocknen und mit Steinplatten belegten Raume von Arbeitern in kleinere, etwa nussgrosse Stücke mittelst Hämmer zerkleinern.

Die gut gemischten nussgrossen Stücke werden flach ausgebreitet und eine geeignete Probe von denselben genommen. Diese Probe wird in einem grossen Mörser aus hartem Gusseisen oder besser aus Gussstahl zu einem groben Pulver zerstossen. Die zerstossene Masse siebt man durch ein gröberes Sieb, dessen Oeffnungen 3 mm weit sind. Die auf dem Siebe bleibenden Antheile werden von Neuem gestossen und gesiebt, bis Alles durchgetrieben ist.

Das durchgetriebene Pulver wird auf einem grossen Bogen starken Packpapieres sehr gut gemischt und alsdann kreisförmig flach ausgebreitet. Mittelst des Stieles eines grossen Hornlöffels zieht man in diesem Kreise zwei auf einander senkrechte Durchmesser und nimmt einen der hieraus sich ergebenden Quadranten für die weitere Zerkleinerung heraus.

Es wird nunmehr das gröbere Pulver so fein gestossen, dass es durch ein enges Sieb, dessen Oeffnungen 0,6 mm weit sind, ganz getrieben werden kann. Selbstverständlich wird der auf dem Siebe bleibende Antheil so lange von Neuem gestossen, bis das ganze Pulver durch das Sieb getrieben ist.

Von dem wiederum auf einem Bogen Papier gut durchgemischten und hierauf flach ausgebreiteten Pulver nimmt man mittelst eines kleinen Hornlöffels etwa 15 g heraus und lässt dieselben in einer Achatreibschale ganz fein zerreiben.

Beuteln des Pulvers wird wegen seiner Umständlichkeit in den Fabriken meist unterlassen. Das zwischen den Fingern staubfein sich

[1]) Post, chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I, S. 676.

anfühlende Pulver wird sofort in ein luftdicht schliessendes Glasgefäss (am besten in ein mit eingeschliffenem Glasstopfen verschliessbares Glasröhrchen) gebracht. In den meisten Fabriken verwendet man für alle Bestimmungen die nicht getrocknete Probe der Pyrite. Da letztere in der Regel nur zwischen 0,1 und 0,2 Proc. Feuchtigkeit enthalten, ist die Frage „Anwendung nicht getrockneter oder getrockneter Substanz?“ selbst bei der Schwefelbestimmung von neben sächlicher Bedeutung und bei allen übrigen Bestimmungen gänzlich ohne Belang. Hat man es ausnahmsweise mit Pyriten zu thun, welche auf dem Schiffe Havarie erlitten, so wird man natürlich die zuvor bei 100° getrocknete Substanz zur Untersuchung verwenden.

b) Die Feuchtigkeit wird ermittelt, indem man etwa 20 g des bei Herstellung der Durchschnittsprobe zuerst erhaltenen relativ groben Pulvers auf einem grossen Uhrglase 4 Stunden lang auf lebhaft kochendem Wasserbade erhitzt[1]).

c) Die Bestimmung des Schwefels. Die jetzt in den chemischen Fabriken wohl allgemein angewendete Methode ist gewissermaassen eine analytische Convention zwischen der früher (vor 15 Jahren) gebräuchlichen Zersetzungsmethode mit rauchender Salpetersäure und dem von Lunge[2]) zuerst empfohlenen Verfahren mit Königswasser.

Die Methode mit rauchender Salpetersäure ist durchaus zu verwerfen, nicht nur wegen der lästigen Dämpfe, sondern namentlich auch wegen der gänzlichen Unsicherheit der Resultate. Dieselben können leicht um 1 bis 2 Proc. zu niedrig ausfallen. Die unangenehme Erscheinung der Abscheidung von (nachträglich nur schwierig zu lösendem) Schwefel tritt nicht selten ein. Ferner reisst der schwefelsaure Baryt bei der Fällung nach dieser Methode immer Eisenoxyd mit, während umgekehrt ein Theil des Niederschlages in der starksauren Eisenchloridlösung löslich ist. Hieraus erklärt sich zur Genüge, wesshalb diese ursprünglich von den chemischen Fabriken adoptirte Methode durchaus ungenügende Resultate giebt.

Lunge's älteres Verfahren mit Königswasser hat den Fehler, dass der schwefelsaure Baryt auch aus einer stark eisenhaltigen Lösung gefällt wird, womit die oben erwähnten Fehlerquellen verbunden sind.

Das neue Lunge'sche Verfahren[3]), welches von den deutschen Leblanc-Sodafabrikanten allgemein adoptirt wurde, vermeidet alle genannten Fehler der anderen Methoden und wird wie folgt ausgeführt.

Man schliesst etwa 0,5 g Pyrit mit ca. 10 ccm einer Mischung von

---

[1]) Z. anal. Ch. **16**, 335.

[2]) Lunge's Handbuch der Sodaindustrie I, 92.

[3]) Lunge's Taschenbuch **1883**, 90.

3 Volum Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und 1 Volum rauchender Salzsäure (beide auf völlige Abwesenheit von Schwefelsäure zu prüfen) auf, unter Vermeidung alles Spritzens und mit gelegentlicher Erwärmung, verdampft im Wasserbade zur Trockne, wiederholt dies nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure (wobei keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen sollen), setzt ca. 1 ccm concentrirte Salzsäure und 100 ccm heisses Wasser hinzu, filtrirt durch ein kleines Filter und wäscht heiss aus. Den unlöslichen Rückstand kann man trocknen, glühen und wägen; derselbe kann neben Kieselsäure und Silicaten auch die Sulfate von Barium, Blei, möglicherweise auch Calcium enthalten, deren Schwefelsäure, weil völlig unnütz, absichtlich vernachlässigt wird.

Das Filtrat mit den Waschwässern wird in mässiger Wärme mit geringem Ueberschuss von Ammoniak versetzt, das gefällte Eisenoxydhydrat abfiltrirt und ausgewaschen. Man kann dies in kurzer Zeit ($^1/_2$—1 Stunde) beendigen, wenn man folgende Vorsichtsmaassregeln anwendet: 1. Heisses Filtriren und Auswaschen auf dem Filter mit heissem Wasser, unter Vermeidung von Kanälen im Niederschlage, in der Weise, dass der ganze Niederschlag jedesmal mittelst der Spritzflasche gründlich aufgerührt wird (bei Decantiren würden zu viel Waschwässer entstehen); 2. Anwendung eines hineinreichend dichten, aber schnell filtrirenden Papieres (Schwedisches Filtrirpapier filtrirt zu langsam; weit besser ist dänisches von Fr. Rieckmann in Hannover). 3. Anwendung von genau richtig construirten Trichtern, deren Rohr von der Flüssigkeit vollkommen erfüllt wird. Auch kann man eine Filterpumpe anwenden.

Man wäscht aus, bis ca. 1 ccm des Waschwassers bei Zusatz von Chlorbarium auch nach einigen Minuten nicht getrübt wird. Filtrat und Waschwässer zusammen sollten das Volumen von 200 ccm nicht übersteigen und sind andernfalls durch Abdampfen zu concentriren. Man säuert mit reiner Salzsäure eben an, erhitzt zum vollen Kochen, entfernt die Lampe und giesst eine vorher ebenfalls zum Kochen erhitzte Lösung von Chlorbarium zu. Bei einer 10 procentigen Chlorbarium-Lösung wird man auf $^1/_2$ g Pyrit mit 20 ccm stets mehr als ausreichen, die man in einem mit Marke versehenen Reagircylinder abmisst und gleich darin erhitzt. Nach dem Fällen lässt man $^1/_2$ Stunde stehen, worauf die Flüssigkeit sich völlig geklärt haben soll. Das Klare wird möglichst gut durch ein Filter decantirt, 100 ccm siedendes Wasser auf den Niederschlag gegossen und umgerührt, worauf schon nach 2—3 Minuten die Flüssigkeit sich wieder abgeklärt hat und decantirt werden kann. Man wiederholt das Uebergiessen mit siedendem Wasser und Decantiren 3—4 mal, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt, spritzt den Niederschlag auf das Filter, trocknet und glüht ihn. Er soll völlig weiss sein und nicht zusammenbacken.

Das neue Lunge'sche Verfahren giebt mit der Soda-Salpeter-Schmelzmethode von R. Fresenius[1]) übereinstimmende Resultate und differirt auch von Lunge's älterem Verfahren um nicht mehr als etwa 0,2 Proc. Das letztere würde also für die tägliche Fabriks-Controle genügen. Man darf aber den Niederschlag nicht länger und stärker glühen als unbedingt nothwendig ist, weil bei längerem Glühen, wie Jannasch und Richards[2]) fanden, die gefällte Doppelverbindung von Bariumeisensulfat die der Eisenverbindung entsprechende Schwefelsäure langsam abgiebt. (Man kann so $^1/_2$ Stunde bei heller Rothgluth erhitzen, ohne dass die Dampfbildung — Entweichen von Schwefelsäure — aufhört, vollkommen entsprechend einer nur langsam fortschreitenden Dunklerfärbung des Niederschlages.)

Die neue Lunge'sche Methode hat sich durchaus bewährt und muss entschieden als die beste und einfachste Bestimmung des Schwefelgehaltes der Pyrite bezeichnet werden, welche alle gegen sie gerichteten Angriffe vollkommen siegreich bestanden hat. So haben Jannasch und Richards[3]) ihre frühere Behauptung, dass „das Lunge'sche Verfahren vom rein wissenschaftlichen Standpunkte aus zu verwerfen sei, als unrichtig zugegeben unh Lunge[4]) hat überdies noch die gegen seine Methode geltend gemachten Bedenken[5]) zurückgewiesen, sowie namentlich auch betont, dass der Eisenoxydniederschlag bei richtiger Behandlung keine Schwefelsäure zurückhält. Diese richtige Behandlung erfordert folgendes: Die von der Gangart abfiltrirte Lösung (etwa100 ccm) wird in mässiger Wärme mit Ammoniak bis zu stark bleibendem Geruche versetzt, der Niederschlag nach 10 Minuten auf das Filter gebracht und auf demselben mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat auch nach längerem Stehen keine Trübung mehr giebt. Man wähle einen ziemlich grossen Trichter, welcher so geformt ist, dass das Filter ganz glatt anliegt und die ablaufende Flüssigkeit das Trichterrohr ganz ausfüllt; man arbeite ferner immer nur mit ganz siedendem Wasser und leite dessen Strahl mitten in das schlammige Eisenhydroxyd, so dass jedesmal ein dünner Brei entsteht, die den Wänden anliegenden Schichten abgespült werden und keine Kanäle entstehen können. Auf diese Weise kann man ohne Decantation mit wenig Flüssigkeit und in $^3/_4$—$1^1/_2$ Stunden auswaschen. Das Gesammtvolumen des Filtrates (von 100 ccm Flüssigkeit aus 1 g Pyrit) mit den Waschwäasern stieg nur ausnahmsweise auf nur mehr als 200 bis 250 ccm, so dass die darauffolgende Schwefelsäurebestimmung meist ohne alles Eindampfen vorgenommen werden konnte.

---

[1]) Z. anal. Ch. **1877,** 335.

[2]) J. pr. Ch. **1889,** 321.

[3]) J. pr. Ch. **1889,** 236.

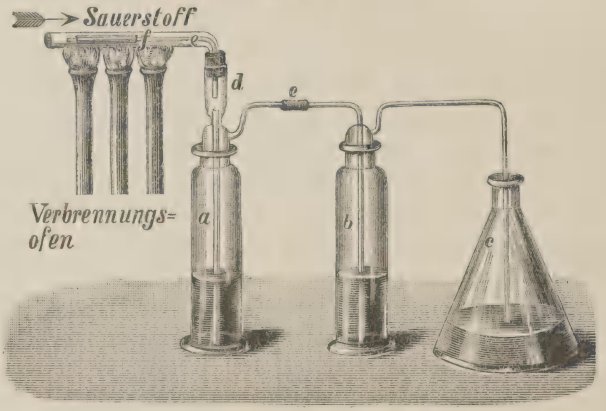
[4]) J. pr. Ch. **1889,** 239; Z. ang. Ch. **1889,** 473.

[5]) z. B. von Welch (Analyst **1886,** 209), nach welchem Lunge's Verfahren auch den an Blei gebundenen Schwefel mitbestimmen sollte.

Es wurde schon erwähnt, dass die Verfahren von Lunge und R. Fresenius übereinstimmende Resultate geben, streng genommen entspricht aber im Gegensatz zu allen jenen zahlreichen Aufschliessungsmethoden[1]) nur die Lunge'sche Methode und die gleich zu besprechende, wenn auch umständlichere Methode von Jannasch der Anforderung, den für den Schwefelsäurefabrikanten nutzbaren Schwefelgehalt zu bestimmen, indem bei den Aufschliessungsmethoden auch der völlig werthlose Schwefel der Sulfate von Barium, Blei und event. auch von Calcium mitgefunden wird.

Jannasch[2]) bewirkte zuerst die Aufschliessung des Pyrits in einem mit Salpetersäuredämpfen beladenen Luftstrome, alsdann nahm er dieselbe im Sauerstoffstrom[3]) vor und hat nunmehr seine neue Methode[4]) in folgender Weise ausgebildet.

Fig. 44.



Er benutzt nachstehend abgebildeten Apparat. Die beiden Absorptionscylinder *a* und *b*, welche dicht aneinander liegend vereinigt sind, fassen je ca. 170 ccm. Der Vorstoss *d* von 15 mm lichter Weite ist durch einen guten Kork mit dem Verbrennungsrohre verbunden. *a* und *b* enthalten je 60—70 ccm Bromwasser, und in *a* werden einige Tropfen Brom besonders zugegeben. Bei Kolben *c* von ca. 600 ccm Inhalt braucht das Entwickelungsrohr nur wenig einzutauchen. *f* ist das Porzellanschiffchen, worin die Substanz in dünner Schicht ausgebreitet wird. Das Verbrennungsrohr muss wenigstens 15 mm Weite im Lichten haben. Das Sulfid ist möglichst

[1]) z. B. von Böckmann, Z. anal. Ch., Januar-Heft 1882; Clark, J. Soc. Chem. Ind. **1885,** 329; Treadwell, Ber. **1891,** 1937.

[2]) J. pr. Ch. **1889,** 233.

[3]) J. pr. Ch. **1889,** 237.

[4]) J. pr. Ch. **1890,** 566.

fein gepulvert und in einer Menge von nicht über 0,6 g zu verwenden. Den Sauerstoffstrom regulire man auf 150—200 mittelgrosse Blasen pro Minute, und zwar nehme man den Gasstrom anfangs nicht zu langsam um einem Rückwärtsdruck der schwefligen Säure vorzubeugen. Zunächst zündet man nur die hinterste Flamme und allenfalls auch noch die darauf folgende an und wartet das Selbstglühen ab, das sich durch die ganze Masse fortsetzt. Je nach der Lebhaftigkeit der Reaction und den zu beobachtenden Absorptionserscheinungen hat man mit dem Weiterglühen fortzufahren und dasselbe zu vollenden resp. den Sauerstoffstrom zu mässigen u. s. f. Für den Fall eines gänzlichen zeitweiligen Abschlusses des letzteren dient ein eingeschalteter Quetschhahn. Der vor dem Schiffchen liegende Röhrentheil *e* wird von Anfang an schwach erwärmt zum unmittelbaren Uebertreiben der als Nebenproduct entstehenden Schwefelsäure. Ist die Substanz bei vorliegenden Kacheln vollkommen in's Glühen gekommen, so muss die Einwirkung des Sauerstoffs wenigstens noch $^1/_2$, event. sogar $^3/_4$ Stunden (bei Zinkblende) andauern. So lange sich das Mineral in Selbstglühung befindet, kommt der Gasstrom in *a* und *b* fast zum Stillstande, da die Hauptmenge an Sauerstoff zur Bildung von schwefliger Säure verbraucht wird. Ist die Oxydation der Substanz vollendet und der Sauerstoffstrom unterbrochen, so wird der Apparat erst auseinander genommen und die Schwefelsäurelösung in ein grösseres Becherglas gespült, wenn aller in *a* und *b* vorhandene Qualm von Schwefelsäure absorbirt ist und die Gefässe völlig klar erscheinen. Zweckmässig lässt man während dieser Zeit noch einen ganz langsamen Sauerstoff- oder Luftstrom durch den Apparat streichen.

Die im Becherglase befindliche Gesammtlösung wird mit 1 ccm conc. Salzsäure versetzt und dann so lange verdampft, bis sie völlig farblos und alles Brom entwichen ist. Handelt es sich um äusserste Genauigkeit, so verdampft man alles Wasser in einer Porzellanschale und fällt schliesslich in rein salzsaurer Lösung. Bei der Fällung ist jeder Ueberschuss an Chlorbarium thunlichst zu vermeiden, was man am besten erreicht, wenn man in jedem einzelnen Falle die erforderliche Anzahl Cubikcentimeter einer 10proc. Chlorbariumlösung annähernd berechnet. Das geglühte Bariumsulfat darf niemals wiederholt mit schwacher Salzsäure behandelt werden, weil dies directe Verluste an Bariumsulfat bewirkt. Das Gesammtfiltrat, welches häufig mehr als 1 Liter beträgt, muss unter Umständen eingedampft werden, wobei sich nicht selten gelöst gewesenes Bariumsulfat ausscheidet. Dies zeigt sich besonders dann, wenn vor der Fällung mit Chlorbarium noch ein wenig Brom vorhanden war; die betreffenden Niederschläge betrugen mitunter noch 0,005—0,02 g an Bariumsulfat.

Analyse von Zinkblende. Die Blende wird nur schwierig vollständig oxydirt. Bedingung zum Gelingen der Analyse ist die Anwendung

von sammetweich sich anfühlendem Pulver und nach dem Verglimmen der Blende ein $^3/_4$stündiges, möglichst kräftiges Glühen der Substanz. Das Selbsterglühen des Pulvers erfolgt erst nach 10—15 Minuten Glühtemperatur unter ausschliesslicher Bildung von schwefliger Säure. Das zurückbleibende Zinkoxyd kann (natürlich nur von ganz reinen, eisenfreien Blenden) behufs Zinkbestimmung direct im offenen Schiffchen gewogen werden. Nach Behandlung mit Salzsäure und Ausglühen wird später das Schiffchen zurückgewogen. Verf. fand folgenden Schwefelgehalt:

Zinkblende:	Sauerstoff-Methode	Auf nassem Wege
spanische	32,94 u. 32,75 Proc.	33,09 u. 32,86 Proc.
englische	35,51 Proc.	35,49 Proc.

Die titrimetrischen Bestimmungen des Schwefelgehaltes der Pyrite können sich an Genauigkeit mit den eben besprochenen gewichtsanalytischen Methoden nicht messen. Im Fabrikbetriebe findet zuweilen die Wildenstein-Liebig'sche Aufschliessungsmethode[1]) Anwendung; auf andere titrimetrische Verfahren von Gawalowski[2]), Wilsing[3]), C. u. J. J. Beringer[4]), Andrews[5]) kann hier nur verwiesen werden.

Der Schwefelgehalt der Pyrite wechselt etwa zwischen 46 und 52 Proc. Durch einen hohen Schwefelgehalt zeichnen sich die spanischen und norwegischen Pyrite aus.

d) Das Kupfer wird nach dem in der Duisburger Hütte gebräuchlichen Verfahren[6]) bestimmt. 1 g des feingepulverten (und event. bei 100° getrockneten) Materials wird wie oben (und zwar mit einer concentrirten Salpetersäure) aufgeschlossen und das Ganze zur Trockene verdampft. Der Rückstand wird mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und bis zum Entweichen der Schwefelsäure im Sandbade eingedampft. Der entstehende Salzbrei wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgekocht, abkühlen gelassen, mit $^1/_4$ seines Volumens Alkohol versetzt, 12 Stunden lang der Ruhe überlassen und die Lösung von dem Rückstande abfiltrirt. Das Filter wird mit einer Mischung von 1 Alkohol und 2 Wasser so lange ausgewaschen, bis kein Kupfer mehr nachzuweisen ist.

Das Filtrat wird in einem grossen, hohen Becherglase stark mit Wasser verdünnt und in die erwärmte Lösung Schwefelwasserstoff in raschem Strome bis zur starken Sättigung eingeleitet. Alsdann lässt man das mit einem Uhrglase bedeckte Becherglas einige Stunden stehen. Der Nieder-

[1]) Post's chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I, 693.
[2]) Z. anal. Ch. **1888,** 152 u. **1890,** 19.
[3]) Chem.-techn. Centralanzeiger **4,** 171.
[4]) Chem. N. **1889,** 41.
[5]) Am. Chem. J. **1889,** 567.
[6]) Lunge's Taschenbuch **1883,** 91.

schlag (enthaltend Schwefelkupfer, -arsen, -antimon und -wismuth) wird mit schwefelsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, getrocknet und sammt der Filterasche mit reinem (aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirtem) Schwefel gemengt im Rose'schen Tiegel im Wasserstoff- (oder Leuchtgas-)strom geglüht und gewogen. Hierbei verflüchtigt sich das Arsen vollständig, während Antimon und Wismuth bei dem Kupfer zurückbleiben. Der Gehalt spanischer Kiese an diesen beiden Metallen ist ziemlich constant = 0,05 Proc., welche ein für allemal vom erhaltenen Cu_2S abgezogen werden.

Der Gehalt der spanischen Kiese an Kupfer beträgt durchschnittlich zwischen 3 und 4 Proc.

Nahnsen[1]) bestimmt das Kupfer in den Pyriten folgendermaassen: Als Untersuchungsgegenstand diente hierbei meist ein Pyrit von Pomaron (Portugal) mit 0,3—0,5 Proc. Kupfer und geringen Mengen Kieselsäure, Blei, Arsen, Antimon und Wismuth. — Von dem recht fein pulverisirten, nochmals getrockneten Kiese werden 12,5 g in einem ca. 17 cm hohen, dünnwandigen Becherglase mit 10 ccm Wasser und 1 ccm starker Schwefelsäure übergossen. Unter Bedeckung des Glases mit einer Porzellanschale fügt man in Theilen Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,4 so lange hinzu, bis kein Aufschäumen mehr erfolgt. Man lässt die Flüssigkeit bei ziemlich starker Flamme sieden, entfernt nach einigen Minuten die Porzellanschale, welche durch die von ihr condensirte Säure genügend abgespült ist, und setzt unter häufigem Umschwenken der allmählich sich verdickenden Flüssigkeit das lebhafte Sieden so lange fort, bis beim Umschwenken des Glases kaum noch ein Nachgeben der zähen Flüssigkeit stattfindet und über derselben gelbe Salztheile sich auszuscheiden beginnen. Durch bereit gehaltenes warmes Wasser bringt man jetzt den Brei schnell in Lösung. Der ganze Vorgang nimmt bei einiger Uebung 10—15 Minuten in Anspruch.

Die erkaltete Lösung wird in einen 250 ccm-Kolben übergeführt, aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtrirt. 200 ccm (= 10 g Kies) der so von Kieselsäure und Blei befreiten Lösung werden einige Stunden mit einem lebhaften Schwefelwasserstoffstrome behandelt, so lange, bis der Niederschlag zusammengeballt und die Flüssigkeit durchsichtig erscheint. Man filtrirt und wäscht unter häufigem Ausquetschen des Niederschlages mittelst eines Glasstabes mit reinem Wasser aus; schwefelwasserstoffhaltiges Wasser ist hier wie überhaupt beim Auswaschen von Schwefelkupfer überflüssig, wenn man den Schwefelwasserstoff so lange hat wirken lassen, bis der Niederschlag sich leicht absetzt und die Flüssigkeit völlig hell erscheint.

---

[1]) Chem. Z. **1887**, 692.

Den auf dem Filter befindlichen Theil des Niederschlages spült man mit möglichst wenig heissem Wasser zu der Hauptmasse zurück und fügt so viel starke Schwefelnatriumlösung hinzu, dass die Flüssigkeit, nachdem sie zum Sieden erhitzt und einige Minuten im Sieden erhalten ist, keinen Schwefel mehr ungelöst zeigt. Man verdünnt mit heissem Wasser, lässt an warmem Orte klären, filtrirt die Lösung, welche das Arsen und Antimon enthält und von Kupfer völlig frei ist, ab und wäscht das Schwefelkupfer mit heissem Wasser aus. Spuren Schwefeleisen, welche dem Schwefelkupfer stets noch anhaften, — dieselben betrugen in 2 Fällen 0,02 Proc. vom Kies — zieht man durch heisses Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt werden, aus, wäscht chlorfrei und bestimmt das Kupfer als Kupfersulfür.

Man prüft das Kupfersulfür auf einen Gehalt an Cadmium oder Wismuth, indem man es in Salpetersäure löst und die Lösung einige Zeit mit kohlensaurem Ammon in der Wärme behandelt. Der etwa entstandene Niederschlag wird als Oxyd gewogen und in Abrechnung gebracht.

Zieht man es vor, 25 g Kies statt 12,5 g zur Analyse zu verwenden, so wird die Ausführung der geschilderten Methode nach dem Verfasser nur unerheblich schwieriger und zeitraubender. Bei einem Gehalte der Pyrite von 3—5 Proc. Kupfer wird die Anwendung von 5 g Substanz ausreichen.

e) Arsen. Im Anschlusse an die Kupferbestimmung nach Nahnsen sei hier gleich desselben Verfassers Methode der Arsenbestimmung (l. c.) mitgetheilt. Zu letzterer — ausschliesslich oder in Verbindung mit der Kupferbestimmung — verdrängt man in der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Kieslösung den gelösten Schwefelwasserstoff durch Kohlensäure und zieht aus dem ausgewaschenen Niederschlage das Schwefelarsen durch Ammoniak aus. Die ammoniakalische Lösung wird nach B. Fischer[1]) mit Wasserstoffsuperoxyd durch Aufkochen oxydirt und die gebildete Arsensäure nach dem Eindampfen auf ein kleineres Volumen mit Magnesiamixtur gefällt. Oder man bestimmt das Arsen maassanalytisch nach Leroy W. Mc. Cay[2]).

Lunge[3]) schliesst zur Bestimmung des Arsens den feinst gepulverten Kies mit der bekannten Mischung von 3 Vol. Salpetersäure (1,4) und 1 Vol. rauchender Salzsäure auf, dampft ein, befeuchtet mit Salzsäure, löst durch Zusatz von warmem Wasser, digerirt bei Gegenwart von Kupfer mit reinem Eisen oder Zink zur Ausscheidung des Kupfers, filtrirt, setzt etwas schwefligsaures Natron hinzu zur Reduction der Arsensäure zur

---

[1]) Pharm. Z. **30**, 786.
[2]) Chem. N. **48**, 7.
[3]) Dammer's „Lexikon der Verfälschungen", **1887**, 818.

arsenigen Säure, leitet Schwefelwasserstoff ein, filtrirt ab, wäscht das Schwefelarsen aus, löst es in Königswasser, übersättigt mit Ammoniak und fällt mit Magnesiamixtur. 1 arsensaure Ammoniakmagnesia = 0,39473 Arsen.

Schliesslich seien hier noch 2 Verfahren von Clark[1]) mitgetheilt.

1. Fällungsverfahren. Eine gewogene Menge der gepulverten Probe (ca. 3 g) wird in einem Platintiegel mit dem vierfachen Gewicht eines Gemenges von calcinirter Magnesia und reinem Aetznatron (erhalten durch Zusammenreiben gleicher Mengen frisch calcinirter Magnesia und Aetznatron in einem Porzellanmörser) gemischt und der offene Tiegel ca. 10 Minuten über einer mässigen Bunsenflamme erhitzt, wobei die Masse etwas schwindet, aber nicht schmilzt. Man laugt mit heissem Wasser aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, wobei reichlich H_2S entweicht, und kocht die nun fast farblose Lösung einige Minuten, wobei sich das Arsen als Sulfid ausscheidet. Nachdem man behufs Vollendung der Fällung noch mit H_2S gesättigt hat, filtrirt man, wäscht, löst das Arsensulfid in Ammoniak, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in wenig starker Salpetersäure und bestimmt das Arsen als Ammoniummagnesiumarseniat, oder fällt es als Silberarseniat und berechnet es aus dem Silber, das volumetrisch nach Volhard oder durch Cupellation nach Richter bestimmt wird.

Das Verfahren giebt sehr genaue Resultate und gestattet die Bestimmung des Arsens, wenn dasselbe auch nur in sehr minimaler Menge zugegen ist.

2. Destillationsverfahren. Etwa 1,7 g des fein gepulverten Pyrits werden in einem offenen Platintiegel mit dem 6 fachen Gewicht des Magnesianatrongemisches über einer mässigen Bunsenflamme eine Stunde lang erhitzt, worauf die Oxydation beendet ist. Sodann wird der Tiegelinhalt, der nicht geschmolzen ist, in einer Flasche mit Wasser angefeuchtet und in ca. 70 ccm starker Salzsäure gelöst, wobei man schliesslich erwärmt, bis keine Einwirkung mehr erfolgt. Die Flasche, welche mit einer in die Flüssigkeit eintauchenden Trichterröhre versehen ist, wird mit einer kleinen gläsernen Kühlschlange verbunden, an deren Ende eine gerade Chlorcalciumröhre befestigt ist, und dann durch die Trichterröhre ein beträchtlicher Ueberschuss des in starker Salzsäure gelösten Reductionsmittels eingeführt. Zur Reduction benutzt Verf. Cuprochlorid, weil es mit Natriumchlorid ein leicht lösliches Doppelsalz giebt und wenigstens eben so gut reducirt, wie die Ferrosalze. Ein durch Lösen von Kupfer in Ferrichlorid erhaltenes Gemenge von Cupro- und Ferrochlorid bildet gleichfalls ein ausgezeichnetes Reductionsmittel. Der Flascheninhalt wird

[1]) J. Soc. Chem. Ind. **1887,** 352.

nun langsam eine Stunde lang in Wasser destillirt, worauf man frische starke Salzsäure (ca. 30 g) zufügt und wieder $^1/_2$ Stunde lang destillirt. Alles Arsen ist sodann in der Vorlage, indess ist anzurathen, nochmals etwas Salzsäure zuzugeben, die Vorlage zu wechseln und das Destillat zu prüfen. Das Arsen wird als Sulfid gefällt und auf einem gewogenen Filter gesammelt, oder es wird in üblicher Weise mit Jod titrirt.

Dieses Destillationsverfahren, welches gleichfalls die völlig genaue Bestimmung selbst kleiner Mengen von Arsen gestattet, erfordert weniger Zeit als irgend eine andere Methode. Es lässt sich auch vortheilhaft zur Bestimmung des Arsens in metallischem Kupfer anwenden.

Nach H. Fresenius[1]) bietet die Schmelzmethode gegenüber der directen Destillation einer durch Erhitzen im Chlorstrome oder durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali bewirkten Lösung mit Eisenchlorür keinerlei Vortheile.

Die von Kühn und Säger[2]) vorgeschlagene quantitative Bestimmung des Arsens durch Wägen des erhaltenen Arsenspiegels dürfte für technische Zwecke zu umständlich sein.

Die Arsenbestimmung der Pyrite verdiente im technischen Betriebe regelmässiger ausgeführt zu werden.

Da der Arsengehalt sich beim Rösten zugleich mit der schwefligen Säure verflüchtigt, gelangt er als in vielen Fällen sehr unwillkommene Verunreinigung in die Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure u. s. w. Die spanischen Kiese haben neben ihren Vorzügen (hoher Schwefelgehalt und grösserer Werth der Kiesabbrände in Folge des Kupfergehaltes) den Nachtheil eines ziemlich bedeutenden Gehaltes an Arsen (etwa zwischen 0,5—0,8 Proc.), obwohl es auch (entsprechend theurere) spanische Kiese giebt, die nur Spuren oder gar kein Arsen enthalten. Solche Kiese enthalten dann gleichzeitig nur sehr geringe Mengen Kupfer (Kupfer und Arsen kommen im Kiese also beide relativ viel oder beide wenig vor). Die deutschen Schwefelkiese enthalten meist weit weniger Arsen (etwa 0,05—0,15 Proc.), zuweilen jedoch auch bis ca. 0,4 Proc. Norwegischer und virginischer Pyrit enthält sehr wenig, oft gar kein Arsen.

f) Das Zink wird bisweilen im Schwefelkies bestimmt, weil der an Zink gebundene Schwefel bei der Röstung auf gewöhnlichem Wege kaum zu gewinnen ist. Man wendet die nach den Erfahrungen der rheinischen Werke etwas modificirte Schaffner'sche Methode an, wie sie in der Vieille Montagne bei Aachen ausgeübt und in Lunge's Taschenbuch (1883, S. 92) beschrieben wird.

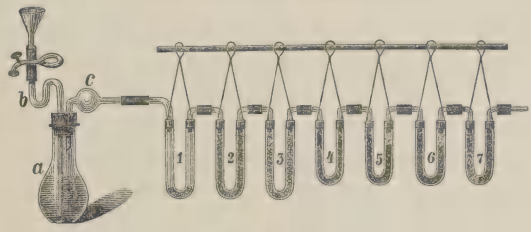
Man löst 0,5 g Erz (wie bei der Schwefelbestimmung der Pyrite S. 227 beschrieben), verjagt alle Salpetersäure in derselben Weise,

[1]) Z. anal. Ch. **1888**, 34.

[2]) Ber. **1890**, 1798.

schlägt (wenn nöthig) die aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle nieder, filtrirt, kocht das Filtrat zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs, oxydirt mit etwas Königswasser, fällt das Eisenoxyd mit ca. 30 ccm Ammoniakflüssigkeit (bei Mangangehalt lässt man ca. 6 Stunden stehen, um das Mangan mitzufällen), filtrirt, löst das stets zinkhaltige Eisenoxyd ohne Auswaschen auf dem Filter in wenig Salzsäure, fällt nochmals mit Ammoniak, setzt das Filtrat zu dem vorigen und bringt die Gesammtlösung auf $^1/_2$ l. Man titrirt sie nun in einem hohen Becher- (oder Batterie-)glase mittelst einer Lösung von reinem krystallisirten Schwefelnatrium, von der 1 ccm möglichst genau 0,01 Zn entsprechen soll; bei grösserer Verdünnung sind die Resultate nicht so gut. Man lässt die Lösung unter Umrühren zufliessen, bis ein mit basischem Eisenchlorid getränktes Papier, welches halb in die Flüssigkeit untertaucht (an der Wandung haftend oder an einem Platindraht einhängend) sich schwärzt. Der Titer der Schwefelnatriumlösung wird genau in derselben Weise gestellt,

Fig. 45.



indem man chemisch reines Zink abwägt, auflöst und die Lösung mit Ammoniak übersättigt; man muss aber genau unter denselben Umständen, wie Verdünnung und Ammoniakzusatz, arbeiten, schon damit der gleiche Ueberschuss von Schwefelnatriumlösung zur Schwärzung des Eisenchlorids in beiden Fällen gebraucht wird; auch muss die Schwärzung in beiden Fällen eine gleichmässige sein. Die Schwefelnatriumlösung soll nicht älter als höchstens 14 Tage sein.

g) Kohlensaure Erden werden bisweilen bestimmt, weil sie Schwefel als Sulfate binden. Da ihre Menge stets nur gering ist, bestimmt man sie gewichtsanalytisch und zwar in folgender Weise[1]).

Der Entwickelungskolben *a* (Fig. 45) von ca. 200 ccm Inhalt besitzt in seinem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen ein Schwanenhalsrohr *b*, das bis auf den Boden von *a* reicht und aussen durch ein Kautschukröhrchen mit Quetschhahn entweder mit einem kleinen Trichter oder (für das Aussaugen am Schluss) mit einer Natronkalk-U-Röhre verbunden ist. Die zweite Bohrung enthält das unten schief abgeschnittene, aussen zu

[1]) Fresenius, quant. Anal. I, 449; Lunge's Taschenbuch **1883**, 93.

einer Kugel erweiterte Glasrohr *e*. Dies ist verbunden mit einer Anzahl von U-Röhren, welche ein für allemal zusammengestellt und durch Drahtschlingen an einem Träger befestigt sind, so dass man sie jederzeit in Gebrauch nehmen kann.

Die Röhre 1 (17 cm hoch, 16 mm im Lichten weit) enthält nur in der unteren Biegung etwas (durchaus nicht alkalisches!) Chlorcalcium; 2 (ebenso gross) ist gefüllt mit Chlorcalcium, 3 (ebenso gross) mit Bimsteinstückchen, welche mit concentrirter Kupfervitriollösung gekocht, getrocknet und bis zur Entwässerung des Kupfervitriols erhitzt worden sind, zur Absorption von Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff.

Die Röhren 4—7 sind 11 cm hoch und 12 mm weit; 4 enthält Chlorcalcium, 5 und 6 etwa 20 g grobkörnigen Natronkalk bis auf das obere Drittel des zweiten Schenkels, welches mit grobkörnigem Chlorcalcium gefüllt ist; 7 enthält im ersten Schenkel Chlorcalcium, im zweiten Natronkalk.

Die Röhren 1—4 dienen zur Befreiung des Gases von Wasserdampf Salzsäure und Schwefelwasserstoff, 5 und 6 zur Absorption der Kohlensäure, wobei das Chlorcalcium das Wegführen von Wasserdampf aus dem Natronkalk hindern soll, 7 zum Schutz gegen von aussen eindringenden Wasserdampf und Kohlensäure. Nur 5 und 6 werden (vor und nach dem Versuche) gewogen; die Füllung von 1 und meist auch von 5 muss nach jedem Versuche, die von 6 nur nach längerer Zeit erneuert werden. Der Apparat wird in der sonst üblichen Weise auf gasdichten Schluss geprüft und dient zu allen vorkommenden gewichtsanalytischen Bestimmungen der Kohlensäure[1]).

Zur Ausführung des Versuches giebt man die abgewogene Substanz mit ca. 50 ccm Wasser in den Kolben *a*, lässt durch *b* allmählich eine genügende Menge von etwas verdünnter Salzsäure zufliessen, nimmt dann den Trichter weg, verbindet *b* mit dem Natronkalk-Schutzrohr und saugt am anderen Ende (bei dem U-Rohre No. 7) mittelst eines Aspirators oder einer Wasserluftpumpe einen mässigen, kohlensäurefreien Luftstrom durch den Kolben, dessen Inhalt man gleichzeitig, aber nicht bis zum Sieden erhitzt. An der fortschreitenden Erwärmung des Natronkalkrohres 5 kann man den Fortgang der Absorption wahrnehmen. Wenn dasselbe ganz kalt geworden ist, leitet man den Luftstrom noch 10 Minuten hindurch, wonach der Versuch beendigt ist. Die Erhitzung des Kolbens *a* soll nie so stark sein, dass das in der Biegung von No. 1 befindliche Chlorcalcium völlig zerfliesst.

[1]) Wenn die kohlensauren Salze durch verdünnte Schwefelsäure sich hinreichend aufschliessen lassen und keine merklichen Mengen von Schwefelwasserstoff entweichen können (also z. B. bei Bestimmung der Kohlensäure in kaustischer Soda), so wendet man zur Zersetzung besser verdünnte Schwefelsäure an und lässt dann das Bimssteinrohr 3 ganz fort.

B. Die Kiesabbrände.

a) Allgemeines. Von den aus den Kiesöfen kommenden Abbränden wird alle 12 Stunden eine Probe entnommen, so zwar, dass man sich für jeden Ofen eine besondere kleine und grosse mit der entsprechenden Ofennummer versehene Probekiste hält. Die Proben werden jeweils in den kleinen Kisten geholt und aus denselben in die zugehörigen, im Corridor des Laboratoriumsgebäudes stehenden grossen Kisten entleert. Nach Ablauf der Woche wird aus letzteren eine gute Durchschnittsprobe in einem grossen eisernen Mörser zerstossen, das erhaltene grobe Pulver kreisförmig auf einem Bogen Packpapier ausgebreitet und hiervon ein Quadrant unter Zuhülfenahme eines feinen Siebes feiner gepulvert. Das Pulver wird in die zugehörigen, die betreffenden Nummern der Kiesöfen tragenden Probefläschchen gefüllt. Einige Gramm des Pulvers werden nach und nach in einer Achatschale zu einem beim Reiben zwischen den Fingern unfühlbaren feinen Pulver verwandelt.

b) Zur Schwefelbestimmung nimmt man je 1,5—2 g der feinst gepulverten Kiesabbrände, mischt dieselben in einer grossen Platinschale mit ca. 25 g des Gemisches von 6 Th. kohlensaurem Natron und 1 Th. chlorsaurem Kali mit Hülfe eines an einem Holzstiele befestigten Achatpistilles und schmilzt die Mischung vor dem Gebläse. Die handheisse Schmelze wird mit heissem Wasser übergossen und ausgekocht und die Lösung sammt Niederschlag in ein 250 ccm-Kölbchen gespült. Nach dem Abkühlen (unter fliessendem Wasser) wird bis zur Marke aufgefüllt und $^8/_{10}$ der Flüssigkeit mittelst Faltenfilters in ein 200 ccm-Kölbchen filtrirt. Das geringe Volumen des unlöslichen Theiles der Schmelze (Eisenoxyd, Kupferoxyd etc.) kann hierbei ausser Rechnung gelassen werden. Die Schwefelsäure wird nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure in bekannter Weise bestimmt.

Man kann auch den Schwefel (nach Lunge's Taschenbuch 1883, 94) durch Auflösen feinst gepulverter Abbrände in Königswasser, Abdampfen mit Salzsäure, Auflösen mit sehr wenig Salzsäure und mit heissem Wasser und siedendes Fällen mit Chlorbarium bestimmen.

Sehr zweckmässig und rasch ausführbar ist auch die volumetrische Bestimmung des Schwefels der Kiesabbrände von Watson[1]). 2—5 g gepulverter Abbrände (Watson nimmt 5,16 g) werden im Nickel-, Porzellan- oder Platintiegel (eine kleine Eisenschale geht jedenfalls auch) mit 1—2 g Natriumcarbonat von bekannter Alkalinität 5—10 Minuten mit einer kleinen

[1]) J. Soc. Chem. Ind. **1888,** 305; geprüft von Lunge (Z. ang. Ch. **1889,** 239) und von ihm neuerdings (ibidem **1890,** 563) als das zugleich einfachste und beste Verfahren empfohlen.

Bunsenflamme erhitzt behufs Austreibung der Kohlensäure aus dem Bicarbonat, dann etwas umgerührt und noch etwa 15 Minuten mit etwas stärkerer Flamme weiter erhitzt. Sodann ist die Oxydation beendet, welche sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung vollzieht:

$$2\,FeS_2 + 15\,O + 4\,Na_2CO_3 = Fe_2O_3 + 4\,Na_2SO_4 + CO_2.$$

Man wäscht die Masse mit warmem Wasser in ein Becherglas, kocht 15 Minuten, filtrirt, wäscht 4—5 Mal mit heissem Wasser, setzt einige Tropfen Methylorange hinzu und titrirt mit eingestellter Salzsäure resp. Schwefelsäure (1 ccm = 0,02 g Na_2O = 0,0258 g Schwefel). Aus der Differenz der für 2 g des angewandten Natriumbicarbonates erforderlichen und der bei der ausgeführten Titration verbrauchten Anzahl ccm Säure berechnet sich der Gehalt der Abbrände an Schwefel.

Zur Bestimmung des in den Abbränden noch als Sulfid, also in werthvoller Form vorhandenen Schwefels bestimmt Verf. zunächst den Gesammtschwefel, kocht dann eine Probe der Abbrände 15 Minuten lang mit eingestellter Sodalösung, filtrirt, wäscht und titrirt das noch vorhandene Natriumcarbonat mit der eingestellten Säure. Aus dem beim Kochen in Reaction getretenen Carbonat ergiebt sich die Menge der vorhanden gewesenen Sulfate. Die Differenz zwischen dem Gesammtschwefel und dem Schwefel als Sulfat giebt den noch in Form von Sulfid in den Abbränden enthaltenen Schwefel.

c) Die Kupferbestimmung. Sollte dieselbe ausnahmsweise verlangt werden, so wendet man das von Fresenius[1]) angegebene Verfahren an. Etwa 3,5—4 g der feinst gepulverten Abbrände werden in einer kleinen Kochflasche mit 24 ccm Salzsäure von 1,17 spec. Gew. und 6 ccm Salpetersäure von 1,37 spec. Gew. erwärmt, bis alles Lösliche gelöst ist. Man verdünnt, filtrirt den schwarzen Rückstand ab, wäscht ihn aus, äschert das ihn enthaltende Filter ein, behandelt den Rückstand im Tiegel mit 1 ccm Salzsäure von 1,17 spec. Gew. und einigen Tropfen Salpetersäure, verdampft, erwärmt mit 2 ccm Salzsäure von 1,12, verdünnt und filtrirt die Lösung zu der Hauptlösung, welche schliesslich auf etwa 400 ccm verdünnt wird. Man leitet nunmehr Schwefelwasserstoff ein und verfährt im Uebrigen genau so, wie es bei der Kupferbestimmung der Pyrite angegeben wurde.

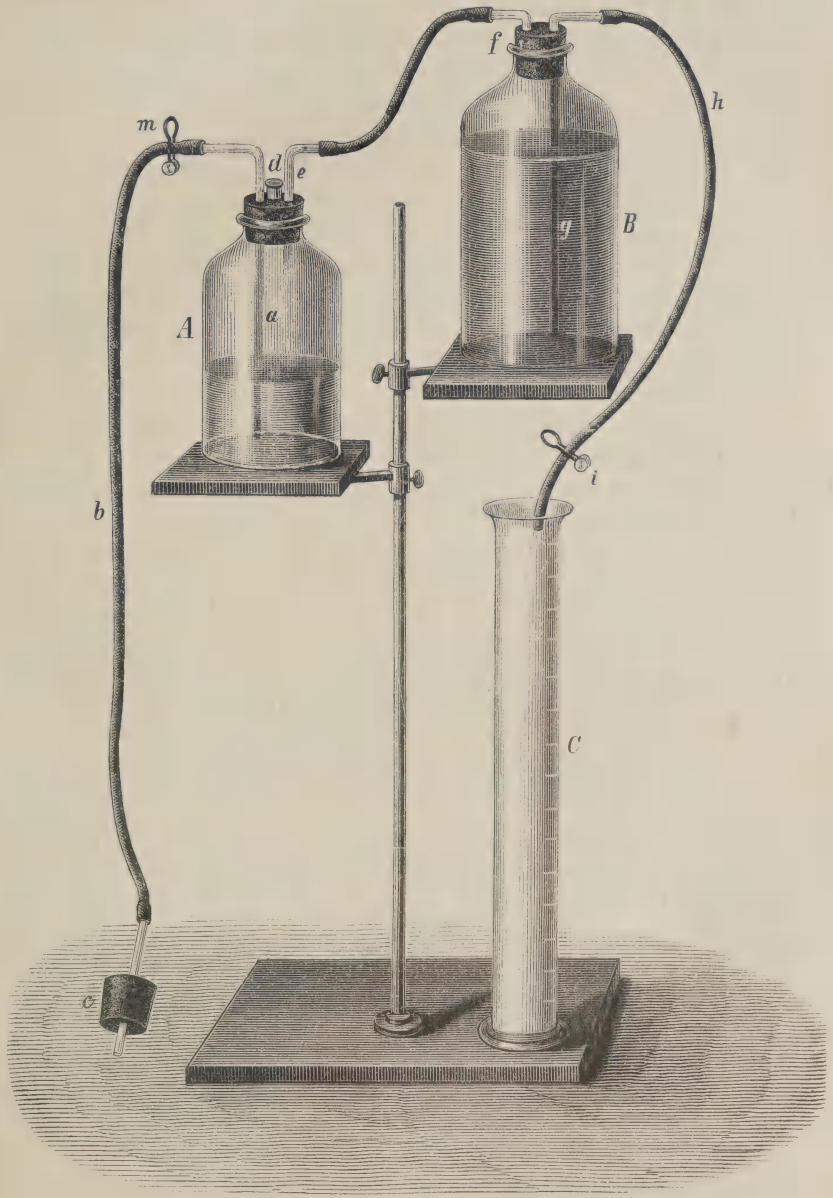
C. Prüfung der Röstgase.

1. Bestimmung des Gehaltes an schwefliger Säure. Dieselbe wurde bisher allgemein nach der Methode von Reich[2]) ausgeführt. Man

[1]) Z. anal. Ch. **1877**, 338.

[2]) F. Reich: „Die bisherigen Versuche zur Beseitigung des schädlichen Einflusses des Hüttenrauches bei den fiscalischen Hüttenwerken zu Freiberg. Freiberg 1858." Separatabdruck aus Bg. u. H. Z.; ferner in: Winkler, Industriegase II, 350; Lunge, Sodaindustrie I, 225; II, 942.

Fig. 46



saugt das Röstgas mittelst eines Aspirators durch Wasser, welches mit einer bestimmten Anzahl von Cubikcentimetern Jodlösung und mit Stärkekleister versetzt ist. Die Entfärbung der Flüssigkeit zeigt das Ende des Versuches an. Aus der in einem Messcylinder aufgefangenen, dem nicht absorbirten Gase gleichen Wassermenge und aus dem berechneten Volumen der absorbirten schwefligen Säure berechnet man den Gehalt des Röstgases an Volumprocenten SO_2.

Die Einrichtung des (modificirten) Reich'schen Apparates geht aus Fig. 46 hervor. Flasche *A* hat etwa 1 Liter, Flasche *B* 2—3 Liter Inhalt. Man füllt zunächst *A* durch Wegnahme des Kautschukpfropfens *d* etwa zum vierten Theil mit destillirtem Wasser und fügt etwas Stärkelösung, Natriumbicarbonat[1]) und so viel Jodlösung zu, dass sich das Wasser intensiv blau färbt. Flasche *B* wird mit Wasser fast voll gefüllt. Den Kork *c* setzt man in das Loch, welches in dem Leitungsrohr zum Zwecke dieser Untersuchung angebracht ist.

Es handelt sich nun zunächst darum, den Apparat auf dichten Schluss zu prüfen. Man schliesst zu diesem Zweck den Quetschhahn *m* und öffnet den Quetschhahn *i*. Es darf nur kurze Zeit Wasser ausfliessen. Im anderen Falle ist der Apparat undicht und muss unbedingt für dichten Schluss gesorgt werden.

Nunmehr muss man den Kautschukschlauch *b* und die Röhre *a* mit dem zu untersuchenden Röstgase füllen. Zu diesem Zwecke öffnet man zuerst Hahn *m* und dann Hahn *i* so weit, dass das Wasser langsam ausfliesst und das angesaugte Gas in einzelnen Blasen durch *a* eintritt und emporsteigt. Sowie die Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist, schliesst man Hahn *i* und giesst durch die Oeffnung *d* 10 ccm Zehntelnormaljodlösung.

Vor Beginn der Bestimmung muss nun noch das anzusaugende Gas bis an das untere Ende der Röhre *a* herabgedrückt werden, damit die in *A* enthaltene Luft auf denselben Verdünnungsgrad gebracht wird, der bei der nachherigen Beobachtung vorhanden ist. Man öffnet zu diesem Zwecke vorsichtig den Quetschhahn *i*, bis das Röstgas bis zur unteren Spitze von *a* herabgedrückt ist.

Nun schliesst man rasch *i*, schüttet das in *C* angesammelte Wasser weg und stellt den Messcylinder wieder unter. Hierauf öffnet man mit der rechten Hand Quetschhahn *i* und schwenkt mit der linken Hand die Flasche *A* so lange um, bis Entfärbung der Flüssigkeit eingetreten ist. Alsdann schliesst man *i* und liest das ausgelaufene Wasservolumen ab.

---

[1]) Dasselbe erhöht die Absorptionsfähigkeit der Jodlösung und beugt gleichzeitig allen etwaigen Unregelmässigkeiten im Verlaufe der Reaction vor.

Die Berechnung ist eine einfache. Da der Process nach der Gleichung

$$2\,J + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,JH + SO_4H_2$$

verläuft, so entsprechen die angewendeten 10 ccm Zehntelnormaljodlösung (=0,127 g J) 0,032 g SO_2. Eine einfache Rechnung ergiebt, dass diese Gewichtsmenge schwefliger Säure gleich ist 11,14 ccm SO_2 bei 0^0 und 760 mm. Angenommen nun, es seien 128 ccm Wasser ausgelaufen, so entsprechen diese einem gleichen Volumen durchgesaugten, durch die Jodlösung nicht absorbirbaren Gases. Im Ganzen wurden demnach 128 + 11,14 = 139,14 ccm Röstgas angesaugt. Es sind also vorhanden Volumenprocente SO_2:

$$\frac{11{,}14 \times 100}{139{,}14} = 8 \text{ Proc.}$$

Folgende Tabelle lässt diese einfache Berechnung vermeiden:

Cubikcentimeter ausgeflossen. Wasser	Gehalt des Röstgases an Volumproc. SO_2	Cubikcentimeter ausgeflossen. Wasser	Gehalt des Röstgases an Volumproc. SO_2
82	12	128	8
86	11,5	138	7,5
90	11	148	7
95	10,5	160	6,5
100	10	175	6
106	9,5	192	5,5
113	9	212	5
120	8,5		

Die Röstgase werden etwa alle 3 Stunden durch den diensthuenden Aufseher auf ihren Gehalt an SO_2 untersucht.

Die Reich'sche Methode ist selbstverständlich nur bei Gegenwart geringer Mengen von Stickstoffsäuren anwendbar. Man könnte sie nicht zur Bestimmung des SO_2-Gehaltes der aus dem Kammersysteme austretenden Gase anwenden, da die gebildete Jodwasserstoffsäure wieder oxydirt würde.

Seitdem nun von vielen Seiten festgestellt worden ist, dass die Röstgase einen manchmal bis nahe an 10 Proc. ihres Schwefelgehaltes steigenden Procentgehalt an Schwefelsäureanhydrid zeigen, muss man nach Lunge[1]) doch die Reich'sche Probe für genauere Bestimmungen als nicht mehr genügend bezeichnen. Es kann dabei leicht vorkommen, dass ein Röstgas für schlechter als ein anderes gehalten wird, weil es weniger Jodlösung verbraucht, während es in Wirklichkeit besser ist, aber eben mehr SO_3 enthält, welches nicht auf Jod einwirkt. Lunge bestimmt desshalb in den Röstgasen die Gesammtsäure vermittelst Durchleiten durch Natronlauge. Der hier allein geeignete Indicator ist Phenolphtaleïn, da dasselbe Farbenumschlag zeigt, wenn die

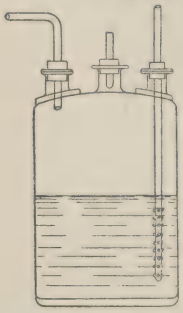
[1]) Z. ang. Ch. **1890**, 563.

Verbindung Na_2SO_3 gebildet ist, während bei Methylorange derselbe nach Bildung von $NaHSO_3$ eintritt (siehe S. 126 und 122) und da selbstverständlich verlangt werden muss, dass 1 Mol. SO_2 genau ebenso wirkt wie 1 Mol. SO_3.

Statt der einfachen Flasche des Reich'schen Apparates wendet Lunge eine aus Fig. 47 ersichtliche Absorptionsflasche an.

Das Gaseintrittsrohr ist unten geschlossen und unterhalb des Spiegels der Flüssigkeit mit vielen nadelfeinen Oeffnungen durchbohrt, so dass das Gas, statt immer in einer grossen Blase, in vielen kleinen Bläschen durch die Flüssigkeit streichen muss. Die von Lunge und Marchlewski (l. c.) hierzu benutzte Flasche fasste 410 ccm und wurde beschickt mit 230 ccm Wasser, 10 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Natronlauge und 3 Tropfen Phenolphtaleïnlösung. Das Durchsaugen des Gases wurde nicht in der sonst vorgeschriebenen Weise ohne Absetzen vorgenommen, sondern vielmehr nach Durchsaugen einer gewissen Menge, welche jedenfalls weit geringer als der freie Raum der Flasche war, innegehalten, etwa $^1/_2$ Minute geschüttelt, wieder mehr Gas durchgesogen u. s. f. Namentlich zuletzt ist längeres Schütteln nothwendig, um zu beobachten, ob noch eine Spur von Rosafärbung vorhanden ist, wozu man sich am besten einer weissen Unterlage bedient.

Fig. 47.



Es ist klar, dass die neue Lunge'sche Methode mehr (auf SO_2 berechnete) Säure anzeigen muss als die alte Reich'sche Methode. Nach von Lunge angestellten Versuchen ergab beispielsweise.

	Natronlauge	Jodlösung
Versuch I	7,0 Vol.-Proc. SO_2	6,4 Vol.-Proc. SO_2
- II	8,6 - -	8,0 - -
- III	8,0 - -	7,5 - -

Lunge (l. c.) regt schliesslich noch die Prüfung der Pyritofenröstgase durch Ermittelung ihres specifischen Gewichtes an (etwa mit der Lux'schen Wage — S. 98 — oder vielleicht mit Hülfe der von Friedrich C. G. Müller ersonnenen neuen Methode zur Bestimmung von Gasdichten — vgl. Z. ang. Ch. **1890**, 513).

Es seien hier noch drei von Bode[1]) ausgeführte Analysen der Röstgase eines Etagenofens mitgetheilt.

	I.	II.	III.
Schweflige Säure	6,20	6,35	6,55
Sauerstoff	11,80	10,65	11,94
Stickstoff	82,00	83,00	81,55

[1]) Dingl. **225**, 280.

Als Maximalzahlen für den Gehalt der Röstgase an schwefliger Säure gelten:

circa 11,25 Volumproc. bei Verbrennung von Schwefel
und - 8,60 - - - - Schwefelkies.

Will man zur Regelung des Zuges den Gehalt an Sauerstoff ermitteln, so geschieht dies auf dieselbe Weise, wie bei den Kammeraustrittsgasen (siehe weiter unten). Er soll in guten Röstgasen 11—13 Volumproc. betragen.

D. Die Controle des Bleikammerbetriebes.

Ueber den Chemismus des Bleikammerprocesses haben uns die letzten Jahre eine Reihe der wichtigsten Aufklärungen gebracht, deren kurze Erwähnung auch in einem Handbuche der technisch-chemischen Analyse nicht umgangen werden kann.

Nachdem Hurter[1]) in seiner „Dynamischen Theorie des Schwefelsäureprocesses" auf Grund mathematischer Berechnungen Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Kammergase und dem Kammerraum festgestellt hatte, folgten die epochemachenden Arbeiten von Lunge, welcher zuerst an der Hand zahlreicher Gasanalysen und Temperaturbestimmungen gemeinschaftlich mit Naef[2]) „über die Vorgänge in den Schwefelsäurekammern" berichtete, worauf alsdann Lunge's weitere Abhandlungen „Theorie des Bleikammerprocesses"[3]) und „Ueber die Reactionen in der Bleikammer, mit besonderer Rücksicht auf die Verminderung des zur Schwefelsäurebildung erforderlichen Raumes"[4]) folgten.

Lunge's genannte Arbeiten haben die Unrichtigkeit der bisherigen Annahme der Schwefelsäurebildung (Oxydation des Stickoxydes zu N_2O_4, oder auch zu N_2O_3 und weiterhin Oxydation der schwefligen Säure durch letztere Verbindungen unter Rückbildung von Stickoxyd) dargethan und gezeigt, dass der Process der Schwefelsäurebildung vielmehr auf einer Condensation von schwefliger Säure, salpetriger Säure (z. Th. auch von Stickoxyd), Wasser und Sauerstoff zu Nitrosylschwefelsäure und darauffolgender Spaltung dieser letzteren durch Wasser oder verdünnte Schwefelsäure in Schwefelsäure und salpetrige Säure beruht. Die Bildung von Nitrosylschwefelsäure, welche früher nur als störende, normal nicht vorkommende Nebenreaction („Kammerkrystalle") angesehen wurde, macht also das wesentliche Element des ganzen Processes aus.

Die zwei Phasen des letzteren werden durch folgende Gleichungen veranschaulicht.

[1]) Fischer's Jahresber. **1882,** 240.
[2]) Chem. Ind. **1884,** 5; Fischer's Jahresber. **1884,** 284.
[3]) Ber. **1888,** 86; Z. angew. Ch. **1888,** 203.
[4]) Z. angew. Ch. **1889,** 265.

$$\text{I.}\quad 2\,SO_2 + N_2O_3 + O_2 + H_2O = 2\,SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown ONO\end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad 2\,SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown ONO\end{matrix} + H_2O = 2\,SO_2\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} + N_2O_3$$

Durch diese Arbeiten von Lunge[1]) ist auch die Annahme von Raschig widerlegt worden, welcher der Dihydroxylaminsulfonsäure eine wesentliche Rolle beim Bleikammerprocesse zuschrieb.

Untersalpetersäure tritt im normalen Kammerbetrieb nach diesen neuen Untersuchungen überhaupt gar nicht auf.

Unabhängig von Lunge, worauf letzterer selbst zuerst hinwies, hat Sorel[2]) die richtige Bildungsweise der Schwefelsäure im Bleikammerprocesse erkannt.

In ihrer bereits erwähnten Abhandlung[3]) wiesen Lunge und Naef nach, dass der Process der Schwefelsäurebildung, wie später auch Schertel[4]) bestätigte, „fast nur in der ersten Hälfte der Kammer vor sich geht, während in der zweiten Hälfte der Gehalt der Gase an schwefliger Säure nahezu unverändert bleibt. Nach dem Uebertritte des Gasgemenges in die zweite Kammer lebt der Schwefelsäurebildungsprocess wieder auf, ermattet jedoch von Neuem, sobald die Gase über die erste Hälfte der Kammer hinausgetreten sind“ (Schertel), was sich in den folgenden Kammern stets von Neuem wiederholt.

Schertel hat zuerst auf Grund dieser gewonnenen Einsicht den Vorschlag zur Verbesserung des Kammerbetriebes durch Theilung der grossen Kammern in mehrere kleinere gemacht. Lunge[5]) ist mit Schertel's Vorschlag nicht einverstanden, sondern sucht die Beschleunigung des Säurebildungsprocesses und die Verminderung des Kammerraumes durch Anwendung eines geeigneten Anprall- und Mischungsapparates (Einsetzen von Plattenthürmen zwischen die einzelnen Bleikammern) und eine möglichst wirksame Kühlung im Innern des Apparates selbst durch Verdampfung von Wasser, welches zugleich mit in die Reaction eintritt, zu erreichen. Bode[6]) empfiehlt statt der Theilung die Verbreiterung der 3 Kammern auf das Doppelte der gewöhnlichen Breite.

Verwiesen sei hier endlich noch auf die Untersuchungen, welche Schertel[7]) an den Schwefelsäurefabriken der kgl. sächsischen Hüttenwerke

---

[1]) Ber. **1888,** 67.

[2]) Siehe Lunge's schon citirte Abhandlung in Z. angew. Ch. **1889,** 271.

[3]) Chem. Ind. **1884,** 5; Fischer's Jahresber. **1884,** 284.

[4]) Chem. Ind. **1889,** No. 4; Z. angew. Ch. **1889,** 268.

[5]) Z. angew. Ch. **1889,** 385.

[6]) Z. angew. Ch. **1890,** 11.

[7]) Jahrb. f. Berg- u. Hüttenw. in Sachsen **1890,** 138; Chem. Z. Rep. **1890,** 280; Z. angew. Ch. **1890,** 639.

bei Freiberg und Retter[1]) an den Schwefelsäuresystemen der Anglo-Continentalen Guanowerke in Hamburg ausgeführt haben. Letzterer theilt eine ganze Reihe Kammergasanalysen (bei normalem und anormalem Betriebe) mit[2]).

Nach diesen, wie wir glauben, für die richtige Erfassung einer jeglichen analytischen Controle des Bleikammerbetriebes durchaus nothwendigen allgemeinen Bemerkungen wenden wir uns zu letzterer selbst.

Man prüft die Stärke der Tropf- und Bodensäure mittelst des Aräometers, die Temperatur der Bleikammern, die Farbe der Bleikammergase und den Gehalt der Tropf- und Bodensäure an salpetriger Säure und Salpetersäure. Eine chemische Analyse der Bleikammergase wird als zu zeitraubend meist nicht vorgenommen[3]).

Die Stärke der Kammersäure (welche für manche industrielle Zwecke, wie beispielsweise für die Superphosphatfabrikation, direct ohne weitere Concentration verwendet wird) schwankt zwischen 50—55° Baumé. Die Temperatur der Bleikammern darf 60° nicht übersteigen. Als unterste Temperaturgrenze gilt 40° in der ersten Kammer, als beste Temperatur 50° oder ein wenig darunter.

Die Farbe der Kammergase beobachtet man durch in der Kammer befindliche Glasfenster oder durch Lüften der Mannlochdeckel, welche oben auf der Decke der Kammer angebracht sind. Die Farbe der aus den Kammern in den Gay-Lussac eintretenden Gase lässt sich in der im betreffenden Abzugsrohr angebrachten „Laterne“ erkennen. Nimmt man einen Betrieb mit drei Kammern an, so wird in der ersten Kammer die schweflige Säure überwiegen und die Reduction der Stickstoffsäuren zu Stickoxyd erfolgen. Es wird desshalb die Farbe der ersten Kammer eine trübe, weisse (durch die Bildung der Schwefelsäure) sein. In der zweiten Kammer ist weniger schweflige Säure vorhanden, die Bildung von Schwefelsäure erfolgt weniger energisch und kommt desshalb die röthlichgelbe Farbe der Salpetergase zur Geltung. In der dritten Kammer werden und müssen die Salpetergase (um einem Verlust von schwefliger Säure vorzubeugen) überwiegen. Desshalb ist die Farbe dieser Kammer tiefroth.

Was den Gehalt der Kammersäure an Salpetergasen betrifft, so ist derselbe bei der Tropfsäure ein weit höherer als bei der Bodensäure. Man ermittelt diesen Gehalt annähernd durch eine colorimetrische Probe mit Eisenvitriollösung. Lunge[4]) verfährt hierbei (bei einem angenommenen

---

[1]) Z. angew. Ch. **1891,** 4.

[2]) Dieselben finden sich zusammengestellt im dritten Bande der „Chem.-techn. Untersuchungs-Methoden“.

[3]) Sie ist sonst gerade so wie die Analyse der aus dem Gay-Lussac austretenden Gase auszuführen. Vergl. auch die von Lunge u. Naef (Chem. Ind. **1884,** 5) befolgte Methode.

[4]) Handb. d. Sodafabrikation I, S. 336.

System von vier Kammern) auf folgende Weise. Ein Gestell mit acht gewöhnlichen Reagircylindern von 13 cm Höhe wird, so oft die Probe gemacht werden soll (mindestens einmal, besser zweimal täglich) in der Weise benutzt, dass dem Augenmaasse nach (oder bis zu einer eingeritzten Marke) je ein Cylinder mit der Bodensäure und einer mit der Tropfsäure aller Kammern in regelmässiger Reihenfolge bis zu einer Höhe von 10 cm gefüllt werden. Zugleich wird die Stärke aller acht Säureproben mit dem Aräometer ermittelt und unter die einzelnen Gläser an den Fuss des Reagirgestelles geschrieben. Alsdann schichtet man auf die Flüssigkeit eines jeden Glases vorsichtig etwa 1 cm hoch eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol (welche nicht eisenoxydfrei zu sein braucht).

Fig. 48.

Bei Anwesenheit sehr geringer Spuren von Salpetersäure oder der niedrigeren Stickstoffsäuren entsteht ein gelblicher Ring an der Berührungszone. Bei grösserem Gehalt an Stickstoffsäuren wird der Ring dunkler, bei noch grösserem färbt sich die ganze Eisenvitriollösung tief dunkelbraun bis schwarz; sie kommt dann sogar leicht in's Aufbrausen, indem durch die Erhitzung das mit schwarzer Farbe gelöste Stickoxyd wieder ausgetrieben wird. Durch blossen Anblick dieser verschiedenen Farben in ihrer Aufeinanderfolge von Kammer zu Kammer, in Verbindung mit der Grädigkeit und der Kammergasfarbe selbst wird schon ein sehr deutliches Bild des Kammerprocesses, wie er gerade vor sich geht, erhalten. Wenn dazu noch die Bestimmung der schwefligen Säure im Eintritts- und des Sauerstoffs im Austrittsgase kommt, so ist das Bild ganz vollständig.

Die Bodensäure der ersten Kammer soll gar keine Reaction auf salpetrige Säure zeigen. In den mittleren Kammern soll die Bodensäure eine schwache, die Tropfsäure eine stärkere Reaction auf salpetrige Säure geben. Die Bodensäure der letzten Kammer soll eine wenigstens mässig starke, die Tropfsäure eine ganz starke Reaction zeigen. Betreffs Gegenwart von Selen siehe bei „Prüfung der Rohschwefelsäure".

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Gase durch die Kammern streichen, wird mit Fletcher's Aether-Anemometer (siehe in diesem Bande bei techn. Gasanalyse) ermittelt.

Lunge[1]) macht auch auf die Anwendung eines der neuen Differential-Anemometer (von Seger, König u. A.) zur Zugmessung aufmerksam. Ebenso ist der Langen-Lux'sche einschenklige Druckmesser (nach einer Privatmittheilung von Herrn Lux an den Herausgeber) zu dem gleichen Zwecke ausgebildet worden.

[1]) Z. angew. Chem. **1890,** 563.

Der von Langen[1]) construirte „einschenklige“ Gasdruckmesser ist ein solcher, bei welchem die eine der communicirenden Röhren einen erheblich kleineren Querschnitt wie die andere besitzt. Es hat dies zur Folge, dass bei Störung des Gleichgewichtes der Füllflüssigkeit durch einen einseitig auftretenden Druck, also bei der Benutzung des Apparates zur Druckmessung, die Fall- bezw. Steighöhen in den Schenkeln sich umgekehrt verhalten wie deren Querschnitte. Hat also z. B. der eine Schenkel einen Querschnitt von 1, der andere einen solchen von 39 Einheiten, so wird ein Druck von beispielsweise 40 mm den Wasserspiegel im weiten Rohr um 1 mm senken, denjenigen im engen Rohr um 39 mm heben, und in diesem gleichen Verhältniss von 39 : 40 wird jeder beliebige Druck in dem engen Rohr angezeigt werden.

Es kommen also 97,5 Proc. des gemessenen Druckes in dem einen, engen Schenkel, und nur 2,5 Proc. in dem weiten Schenkel zum Ausdruck. Stellt man sich daher eine Theilung her, indem man 97,5 mm in 100 gleiche Theile theilt, so fällt die Höhenänderung des Wasserspiegels im weiten Gefäss ausser Betracht, und man hat nur die eine direct den wirklichen Druck angebende Ablesung am engen Rohr vorzunehmen.

Lux[2]) hat diesen Gasdruckmesser entsprechend modificirt und construirt ihn in fünf verschiedenen Abänderungen, welche niedere Drucke bis zu 450 mm, Zug bis zu 100 mm und höhere Drucke bis zu 3000 mm Wassersäulendruck (= etwa 220 mm Quecksilberdruck) messen lassen. Der letztgenannte Apparat enthält Quecksilber-, die übrigen haben Petroleumfüllung.

E. Die Prüfung der Nitrose des Gay-Lussac's[3]).

a) Die annähernde Ermittelung des Gehaltes der Nitrose an salpetriger Säure geschah in den Fabriks-Laboratorien früher ganz allgemein durch Anwendung der Kaliumbichromat-Methode.

In 2 l Wasser werden 73,8 g saures chromsaures Kali aufgelöst und 20 ccm dieser Lösung in ein Glaskölbchen (von ca. 100 ccm Capacität) gebracht. Hierauf lässt man die Nitrose aus einer mit Glashahn versehenen Bürette unter Umschütteln der Flüssigkeit hinzufliessen. Die Farbe der Flüssigkeit wird der Reihe nach braun, braungelb, braungrün, gelbgrün und endlich blaugrün. Das Erscheinen der die Endreaction bildenden blaugrünen Farbe ist ziemlich scharf zu beobachten, namentlich wenn man, wie dies in den Fabriken der betreffende Arbeiter zu thun pflegte, den Kolben nach jedesmaligem Umschütteln zur besseren Erkennung der Farbennüancen gegen das Tageslicht hält.

[1]) J. Gasbel. **1888,** Heft 10.

[2]) J. Gasbel. **1890,** 217; **1891,** 288.

[3]) Die denitrirte Nitrose des Gloverthurmes wird auf dieselbe Weise geprüft.

Aus den verbrauchten Cubikcentimetern Nitrose ergiebt sich der Gehalt derselben an salpetriger Säure, welchen man jedoch gewöhnlich auf Salpetersäure oder 95proc. Natronsalpeter umrechnet.

Die bei diesem chemischen Processe vor sich gehende Reaction ist folgende:

$$3\,N_2O_3 + 2\,K_2Cr_2O_7 + 8\,SO_4H_2 = 6\,NO_3H + 2\,SO_4K_2 + 2\,Cr_2\,3\,(SO_4) + 5\,H_2O.$$

Die angewandten 20 ccm Kaliumbichromatlösung geben 0,12 g Sauerstoff ab und zeigen 0,285 g salpetrige Säure, resp. 0,6375 g reinen Natronsalpeter oder 0,671 g 95proc. Salpeter an. Die verbrauchten Cubikcentimeter Nitrose werden auf Gramme berechnet, indem man für die Nitrose ein specifisches Gewicht von 1,7 zu Grunde legt.

Hat man beispielsweise 12 ccm Nitrose verbraucht, so entsprechen dieselben $12 \times 1{,}7 = 20{,}4$ g Nitrose. Diese Gewichtsmenge zeigt $\frac{0{,}671 \times 100}{20{,}4} = 3{,}3$ Proc. Natronsalpeter an.

Zur Erleichterung der Berechnung dient folgende von Gerstenhöfer entworfene Tabelle:

Verbrauchte Cubikcentimeter Nitrose.	Proc. Salpetersäure von 36° B. in 100 Gewichtsth. Nitrose.	Proc. Natronsalpeter. in 100 Gewichtsth. Nitrose.	Verbrauchte Cubikcentimeter Nitrose.	Proc. Salpetersäure von 36° B. in 100 Gewichtsth. Nitrose.	Proc. Natronsalpeter. in 100 Gewichtsth. Nitrose.
10	4,90	3,90	19	2,60	2,05
11	4,25	3,40	20	2,45	1,95
12	4,10	3,30	21	2,35	1,85
13	3,80	3,00	22	2,25	1,80
14	3,50	2,80	23	2,15	1,70
15	3,30	2,60	24	2,05	1,60
16	3,05	2,45	25	1,95	1,55
17	2,90	2,30	26	1,80	1,45
18	2,75	2,20	30	1,65	1,30

Gegenwärtig wendet man in den Schwefelsäure-Fabriken statt der eben beschriebenen Methode meist die Chamäleon-Methode[1]) an.

Zunächst hat man sich eine Halb-Normal-Chamäleonlösung, enthaltend 15,820 g chemisch reines Kaliumpermanganat pro Liter (welche auch zur Bestimmung der Stickstoffsäuren in den aus dem Gay-Lussac austretenden Gasen, zur Braunstein-Analyse und zur Untersuchung des Weldon-Schlammes dient), herzustellen. 1 ccm dieser Chamäleonlösung giebt 0,004 g Sauerstoff ab.

Man muss beim Titriren mit der Nitrose genau nach folgender Vorschrift arbeiten, um Verluste durch Entweichen von Stickoxyd zu ver-

[1]) Lunge's Taschenbuch **1883**, 114; Ber. **10**, 1075.

meiden[1]). Man bringt die Nitrose in eine Glashahn-Bürette und lässt sie unter Umschütteln in eine abgemessene, mit der fünffachen Menge lauwarmen (30—40°) Wassers verdünnte Menge Chamäleon einfliessen, bis die Farbe eben verschwunden ist. Je nachdem man eine starke Nitrose oder eine nur wenig N_2O_3 enthaltende Schwefelsäure zu untersuchen hat, nimmt man mehr oder weniger Chamäleon, indem man immer berücksichtigt, dass jeder Cubikcentimeter desselben 0,0095 g N_2O_3 anzeigt. Bei Kammersäuren u. dgl. nimmt man daher höchstens 5 ccm, bei guten Nitrosen bis 50 ccm Chamäleon[2]).

Die Menge des Chamäleons heisse x, die der dafür verbrauchten Nitrose y, so erfährt man die Menge von N_2O_3 in Grammen pro Liter der Säure durch die Formel $\frac{9,5\ x}{y}$. Statt 9,5 setzt man hier NO_3H : 15,75 für Salpetersäure von 36° B. (bei 15° C.) : 29,77; für Salpetersäure von 40° B. : 25,52; für $NaNO_3$: 21,25.

b) Die Ermittelung der Stickstoffverbindungen insgesammt (N_2O_3 und NO_3H) geschieht im Lunge'schen Nitrometer und wurde bereits S. 65 ausführlich besprochen[3]).

Wenn die Nitrose neben N_2O_3 noch merkliche Mengen von (durch den Geruch leicht erkennbarer) schwefliger Säure enthält, so setzt man derselben im Becher des Nitrometers ein wenig gepulvertes Kaliumpermanganat zu.

Das gefundene Volumen Stickoxyd reducirt man nach den im 3. Bande der „Untersuchungs-Methoden" sich findenden Tabellen auf 0° und 760 mm und berechnet es auf die Stickstoffverbindungen nach folgender Tabelle, worin die Spalte a Milligramme, die Spalte b Gewichtsprocent bei Anwendung von 1 ccm Säure von 60° Baumé bedeutet.

ccm NO	N		NO		N_2O_3		NO_3H		Salpetersäure 36° B.		Salpetersäure 40° B.		$NaNO_3$	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1	0·627	0·0366	1·343	0·0785	1·701	0·0995	2·820	0·1648	5·331	0·3116	4·570	0·2671	3·805	0·2225
2	1·254	0·0732	2·686	0·1570	3·402	0·1990	5·640	0·3296	10·662	0·6232	9·140	0·5342	7·610	0·4450
3	1·881	0·1098	4·029	0·2355	5·103	0·2985	8·460	0·4944	15·993	0·9348	13·711	0·8013	11·415	0·6675
4	2 508	0·1464	5·372	0·3140	6·804	0·3980	11·280	0·6592	21·324	1·2464	18·282	1·0684	15·220	0·8900
5	3·135	0·1830	6 715	0·3925	8·506	0·4975	14·100	0·8240	26·655	1·5580	22·852	1·3355	19·025	1·1125
6	3·762	0·2196	8·058	0·4710	10·206	0·5970	16·920	0·9888	31 986	1·8696	27·423	1·6026	22 830	1·3350
7	4·389	0 2562	9·401	0·5495	11·907	0·6965	19·740	1·1536	37·317	2·1812	31·993	1 8697	26 635	1·5575
8	5·016	0·2928	10 744	0·6280	13·608	0·7960	22·560	1·3184	42·648	2·4928	36·564	2·1368	30·440	1·7800
9	5·643	0·3294	12·087	0·7065	15·309	0·8955	25·380	1·4832	47·979	2·8044	41·134	2 4039	34·245	2·0025

[1]) Vergl. Lunge's Abhandlung „Ueber die Bestimmung der salpetrigen Säure im Natriumnitrit" in Z. angew. Ch. **1891**, 629.

[2]) Eine diese Umrechnung ersparende Tabelle nach Lunge siehe 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden".

[3]) Das Verfahren von Mactear beruht auf der Reduction der Stickstoffsäuren durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung zu Ammoniak und Bestimmung des ausgetriebenen Ammoniaks mit titrirter Säure.

F. Die Untersuchung der aus dem Gay-Lussac austretenden Gase[1]).

1. Die Bestimmung des Sauerstoffes, welche von den hier folgenden Prüfungen am häufigsten vorgenommen wird, geschieht durch feuchten Phosphor in einem Orsat'schen Apparate mit zwei Absorptionsgefässen, von denen das erste Kalilauge zur Entfernung der sauren Gase, das zweite Phosphor enthält. (Im Uebrigen beachte man bei dieser Bestimmung das auf Seite 81 u. 82 Gesagte.) Der Sauerstoff soll durchschnittlich 6 Volumproc. betragen.

2. Die schweflige Säure kann aus dem schon S. 243 angegebenen Grunde nicht mittelst der Reich'schen Methode bestimmt werden. Man saugt desshalb ein bestimmtes Volumen der (vorher durch Baumwolle filtrirten) Austrittsgase durch Sodalösung und giesst letztere nach starker Verdünnung mit Wasser in Chlor- oder Bromwasser. Die mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit wird erwärmt und mit Chlorbarium gefällt. Je 1 g schwefelsaurer Baryt entspricht 95,77 ccm schwefliger Säure.

3. Bestimmung der salpetrigen Säure. Man saugt ein bestimmtes Volumen des Gases durch ein kleines, eine abgemessene Menge conc. Schwefelsäure enthaltendes Gefäss. Die so erhaltene Nitrose lässt man auf Halb-Normal-Chamäleonlösung einwirken, wobei folgende Reaction vor sich geht:

$$5\,N_2O_3 + 4\,MnO_4K + 6\,SO_4H_2 = 10\,NO_3H + 2\,SO_4K_2 + 4\,SO_4Mn + H_2O.$$

Man verfährt im Uebrigen ganz wie auf S. 250 angegeben.

4. Bestimmung der Gesammt-Acidität, des Schwefels und Stickstoffes. Man nimmt dieselbe nach den im Jahre 1878 von dem Verein englischer Sodafabrikanten erlassenen, in Lunge's Taschenbuch (1883 S. 96) modificirten Vorschriften vor[2]).

Man saugt continuirlich ein wenig von dem aus dem Gay-Lussac austretenden Gase mittelst irgend eines constant wirkenden Aspirators, und zwar mindestens 500 l (in England 680 l) ab. Das abgesaugte Volumen V muss man hinreichend genau messen können, z. B. durch Aichung des Aspirators oder mittelst eines Gaszählers. Es wird mittelst der im 3. Bande sich findenden Tabellen auf 0° und 760 mm reducirt und heisst nun V_1. Um praktische Vergleichungen zu ermöglichen, giebt man bei den Analysen die Anzahl von Cubikmetern Kammerraum für jedes in den 24 Stunden verbrannte und in die Kammern gelangende Kilogramm Schwefel an (be-

[1]) Die in den Gay-Lussac eintretenden Gase werden auf dieselbe Weise bestimmt.

[2]) Neuerdings (Z. angew. Ch. **1890,** 567) empfiehlt Lunge die Vorschriften des englischen Sodafabrikanten-Vereins zur Bestimmung der Gesammt-Acidität dadurch zu vereinfachen, dass man auch hier das S. 244 beschriebene Verfahren mit Natronlauge und Phenolphtaleïn anwendet. Vergl. auch Younger's „schnelles Verfahren", J. Soc. Chem. Ind. **1887,** 347.

rechnet nach wöchentlichem Durchschnitt); ferner die Entfernung des Probirloches von dem Punkte, wo die Gase den Thurm verlassen.

Das Gas wird durch vier Absorptionsflaschen gesaugt, von denen jede 100 ccm Flüssigkeit enthält, die eine mindestens 75 mm hohe Säule bilden soll. Die Oeffnung der Einlassröhren darf nicht über $^1/_2$ mm betragen (durch einen Normaldraht zu messen). Die drei ersten Flaschen enthalten je 100 ccm salpeterfreies Normalnatron (31 g pro Liter), die vierte 100 ccm destillirtes Wasser.

Nachdem das Gas 24 Stunden die vier Flaschen passirt hat, vereinigt man ihren Inhalt, spült mit wenig Wasser nach und theilt das Ganze in drei Theile, wovon der dritte nur zur Reserve dient. Das erste Drittel wird mit Normalschwefelsäure (49 g SO_4H_2 in 1 l) zurücktitrirt und dadurch der Gesammtgehalt an Säuren (SO_2, SO_4H_2, N_2O_3, NO_3H) gemessen. Die verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelsäure nennt man x. Das zweite Drittel wird allmählich in eine warme, mit viel reiner Schwefelsäure versetzte Lösung von übermangansaurem Kali gegossen, von dem noch ein kleiner Ueberschuss bleiben soll, den man durch einige Tropfen Schwefligsäurelösung soweit wegnimmt, dass nur eine schwache Rosafärbung bleibt. Jetzt sind alle Stickstoffsäuren als Salpetersäure vorhanden, ohne dass überschüssige schweflige Säure da wäre.

Man bestimmt die Salpetersäure durch ihre Wirkung auf Eisenvitriol. Hierzu bringt man in einen Kolben 25 ccm einer Lösung, welche im Liter 100 g krystallisirten Eisenvitriol und 100 g reine Schwefelsäure enthält (also dieselbe, welche zum Titriren von MnO_2 dient), setzt noch 20—25 ccm concentrirte reine Schwefelsäure zu und lässt erkalten, worauf man das mit Chamäleon etc. behandelte Gemisch zusetzt. Durch den Stopfen der Flasche gehen zwei Röhren, von denen die eine mit einem constant wirkenden Kohlensäureapparate verbunden, die andere durch etwas Wasser abgeschlossen ist. Man verdrängt die Luft durch CO_2 und erhitzt so lange, bis die Flüssigkeit, welche sich zuerst durch NO dunkel färbt, vollkommen hellgelb geworden ist. Dies kann $^1/_4$—1 Stunde dauern, je nach der Menge der Salpetersäure und der zugesetzten Schwefelsäure. Das nicht durch die Salpetersäure oxydirte Eisenoxydul wird zurücktitrirt mittelst einer Halb-Normal-Chamäleonlösung (vgl. S. 250); die verbrauchten Cubikcentimeter desselben heissen y. Da der Titer der oben erwähnten Eisenvitriollösung sich ziemlich schnell ändert, so muss man sie jeden Tag mit der Chamäleonlösung vergleichen, indem man 25 ccm mit derselben Pipette entnimmt, welche für den beschriebenen Apparat dient, und diese mit dem Chamäleon titrirt; die bei dieser Titerstellung verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon heissen z. Man findet nun die gesuchten Grössen aus den ermittelten Zahlen x, y und z durch folgende Gleichungen:

a) Gesammt-Acidität, ausgedrückt in g Na_2CO_3 pro Cubikmeter $= \frac{0{,}159\,(100-x)}{V'}$.

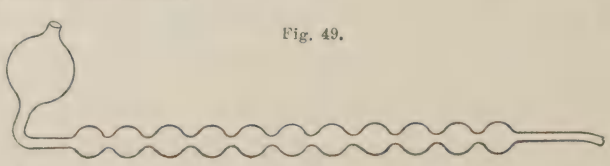
b) Schwefel in g pro Cubikmeter $= \frac{0{,}008\,(600 - 6x - z + y)}{V'}$.

c) Stickstoff in g pro Cubikmeter $= \frac{0{,}007\,(z - y)}{V'}$. [1]).

5. Zur (nur selten vorgenommenen) Bestimmung des Stickoxydes lässt Lunge[2]) dasselbe nach Entfernung der schwefligen und salpetrigen Säure durch Chamäleonlösung absorbiren, versetzt mit stark saurer Eisenvitriollösung von bestimmter Wirkung auf erstere und titrirt mit Chamäleon aus.

Man lässt das durch Baumwolle filtrirte Gas Sodalösung und concentrirte Schwefelsäure und hierauf die Zehnkugelröhre (Fig. 49) passiren. (Oder man schaltet letztere zwischen der letzten Flasche des im vorigen Abschnitte beschriebenen Absorptionsapparates und dem Aspirator ein, in welchem Falle man also die Bestimmungen sub 4 und 5 gleichzeitig neben einander vornehmen kann.)

Fig. 49.



Man füllt die Zehnkugelröhre mit 30 ccm Halb-Normal-Chamäleon (siehe S. 250) und setzt 1 ccm Schwefelsäure von 1,25 spec. Gewicht zu[3]).

Nachdem das Gas 24 Stunden durchgegangen ist, entleert man die Röhre und spült nach. Man setzt jetzt 50 ccm Eisenvitriollösung zu (deren Titer nach dem vorigen Abschnitte = 2 z ccm Chamäleon ist) und titrirt die dadurch entfärbte Flüssigkeit mit Chamäleonlösung, bis wieder Rosafarbe eintritt; die letztere Menge heisse u. Das Stickoxyd hat nun verbraucht (30 + u — 2 z) ccm Halb-Normal-Chamäleon, entsprechend Stickstoff in Gramm pro Cubikmeter des durch den Aspirator angezeigten Gasvolumens V':

$$N = \frac{0{,}007\,(30 + u - 2z)}{3\,V'}.$$

Zur Prüfung, ob wirklich alles Stickoxyd absorbirt war, kann man

[1]) Nach Lunge (Sodaindustrie II, 964) betrugen in 1877/78 die Verluste in englischen Fabriken pro m^3 in g: 3,7—9,2 SO_3 und 0,3—0,8 N_2O_5 im Kammer-Austrittsgase und 0,17—0,22 SO_3 im Kamingase.

[2]) Chem. Ind. **4**, 345; Lunge's Taschenbuch **1883**, 97.

[3]) Neutrale Chamäleonlösung würde das Stickoxyd unter Ausscheidung von Mangansuperoxyd, welches sich fest an die Glaswandungen anlegt und ein Zurücktitriren unthunlich macht, absorbiren. Desshalb der Zusatz von etwas Säure.

nach Lunge[1]) das von ihm[2]) und Ilosvay[3]) abgeänderte Griess'sche Reagens (α-Naphtylamin + Sulfanilsäure) anwenden, indem man dem die Zehnkugel-Röhre verlassenden Gase Luft beimengt und auf höhere Stickoxyde (salpetrige Säure) prüft. Es wurde dabei auch bei möglichst vollkommener Absorption eine schwache, aber für die meisten praktischen Zwecke zu vernachlässigende Röthung mit dem genannten Reagens constatirt.

Anhang. Die Bestimmung des Stickoxyduls in den Kammergasen bietet sehr grosse Schwierigkeiten, schon weil dieser Gehalt ein äusserst geringer ist. Erwähnt seien hier zwei Methoden, die aber eigentlich bis jetzt, soviel dem Ref. bekannt, nur Vorschläge geblieben sind.

Winkler[4]) schlägt vor, ein bedeutendes Volumen des Kammergases durch concentrirte Schwefelsäure von salpetriger Säure und Untersalpetersäure, durch feuchten Phosphor von Sauerstoff zu befreien, es hierauf mit einem seinen Stickoxydulgehalt weit überwiegenden Volumen Wasserstoff zu mischen und endlich über schwach erhitzten Palladiumasbest zu leiten. Unter solchen Umständen würde das Stickoxydul der Hauptmenge nach in Ammoniak übergeführt, welches in Salzsäure aufzufangen und gewichts- oder maassanalytisch zu bestimmen wäre.

Lunge[5]) räth, einem grösseren, durch concentrirte Kalilauge von sauren Bestandtheilen befreiten Gasvolumen das Stickoxyd durch Schütteln mit Chamäleon zu entziehen und das Stickoxydul mit Alkohol auszuschütteln. Wird dann das aus dem Alkohol wieder entbundene Gas durch Ueberleiten über einen elektrisch glühenden Palladiumdraht nach der Gleichung:

$$N_2O = 2N + O;\ 2\ \text{Vol.} = 2\ \text{Vol.} + 1\ \text{Vol.}$$

zersetzt, so wird das Stickoxydul aus der Volumvermehrung gefunden. Nach Lunge kann übrigens der „chemische" Verlust durch Reduction zu Stickoxydul bei einem Gesammt-Verbrauche von 2,5 bis 3 Th. Salpeter auf 100 Th. Schwefel nur ein verschwindend kleiner sein.

G. Die Prüfung der Schwefelsäure.

Allgemeines. Die Stärke der Kammersäure wechselt zwischen 1,530 bezw. 1,580 spec. Gewichte, entsprechend 50 bezw. 53° Bé.

Es ist nach Lunge[6]) völlig unzulässig, die Geschwindigkeit der Schwefelsäurebildung durch Beobachtung der wirklich an verschiedenen Stellen der Kammer gebildeten und in den Tropftischen aufgefangenen Menge von Schwefelsäure zu messen, welches als unrichtig, resp. nur als

[1]) Z. angew. Ch. **1890,** 568.
[2]) Z. angew. Ch. **1889,** 666.
[3]) Bull. chim. [3] 2. S., S. 317.
[4]) Anleitung zur chem. Untersuchung der Industrie-Gase **1876,** Abth. II, S. 429.
[5]) Sodaindustrie II, 951.
[6]) Z. angew. Ch. **1889,** 265; Fischer's Jahresber. **1889,** 369.

bedingungsweise richtig längst erkannte Verfahren Hurter[1]) neuerdings (im Gegensatze zu den Kammergas-Analysen) empfohlen hatte. Die Tropftische werden bei dieser Methode als Anprallflächen wirken und messen durchaus nicht die an der betreffenden Stelle der Kammer wirklich neu gebildete Säuremenge, sondern rufen die lokale Niederschlagung einer viel grösseren Säuremenge hervor, sei es auf mechanischem Wege durch Vereinigung von Nebel zu Tropfen, sei es durch die beim Anprallen an die feste Wand bewirkte Mischung und Reaction der Producte.

Die Ausbeute an Kammersäure ermittelt man aus dem Säurestand in der Kammer, welcher sich durch ein mit dem Innern derselben communicirendes Gefäss, in welchem ein mit einem Maassstabe verbundener Schwimmer steht, beobachten lässt. Nach Lunge legt man sich zweckmässig für jede Bleikammer eine Tabelle an, aus welcher man nach Beobachtung des Säurestandes die gebildete Menge Schwefelsäure in Litern ablesen kann. Durch gleichzeitige aräometrische Feststellung der Stärke der Säure erfährt man ihre in den einzelnen Kammern producirte Gewichtsmenge. M. Liebig[2]) empfiehlt, stets auf Säure von 50° oder 60° Bé., entsprechend 1,530 resp. 1,710 spec. Gewicht als Normalsäure zu berechnen. Nach Lunge[3]) ist die Berechnung der producirten Säure auf wirkliches Monohydrat SO_4H_2 die einzig rationelle Grundlage. Beide stimmen darin überein, dass es nicht mehr zu empfehlen ist, 66° Säure als Normalsäure der Productionsberechnung zu Grunde zu legen, da in Folge des sehr verschiedenen Gehaltes der heute unter dieser Bezeichnung in den Handel gehenden Säuren (93 bis 98 Proc.!) der Begriff vom Standpunkte der Praxis aus ein zu dehnbarer ist.

Sehr häufig berechnen solche Fabriken, welche gar keine Schwefelsäure verkaufen und alle solche zur Sulfatfabrikation verwenden, ihr Ausbringen nur indirect nach der Quantität des damit zersetzten Kochsalzes, nach mehr oder weniger willkürlichen festen Annahmen über die pro Einheit des Salzes verbrauchte Menge von Schwefelsäure. Als solche Einheit wird nach Lunge (l. c.) z. B. in einigen der grössten englischen Fabriken, welche mit Sulfatflammöfen arbeiten, 81,33 Th. SO_4H_2 auf 100 Kochsalz angenommen. Nun braucht man aber bei Muffelöfen entschieden weniger Schwefelsäure als bei Flammöfen, und doch nimmt eine grosse Fabrik im Elsass bei Muffelöfen nur 80,8 Proc. wirkliches SO_4H_2 auf 100 Kochsalz an, was obiger Zahl fast gleich kommt. Hierdurch kommt wieder Unsicherheit in die Berechnung. Consequentermaassen ist man denn vielfach dazu übergegangen, die Schwefelsäure ganz zu überspringen und das Ausbringen an Sulfat auf den verbrannten Pyrit resp. den darin enthaltenen Schwefel als allein maassgebend zu berechnen.

[1]) J. Soc. Chem. Ind. **1889**, 167.

[2]) Post, chemisch-technische Analyse, 2. Aufl. I, 679.

[3]) Handbuch der Sodaindustrie I, 526.

Lunge[1]) giebt für das Ausbringen an Schwefelsäure in seinem (im Jahre 1879 erschienenen) Handbuche u. A. folgende Zahlen an: Aus Rohschwefel 290 bis 300, im Mittel 296 Theile, 300 nicht selten, 290 schon ungünstig, die Zahlen beziehen sich nur auf den verbrannten Schwefel (Theorie: 306,25 Th. SO_4H_2 auf 100 Schwefel). Aus Pyrit: nach Privatmittheilungen (1878) aus verschiedenen der besten deutschen und französischen Fabriken 270 bis 272 SO_4H_2 auf den Beschickungsschwefel und als Durchschnittsertrag einer der grössten und besten nordenglischen Fabriken (welche mit Gay-Lussac und Glover arbeitet und 301,55 Ertrag auf den wirklich verbrannten Schwefel rechnet) 276,4.

Namentlich in wärmeren Himmelsstrichen ist das Ausbringen, auch bei zureichendem Kammerraume, nach Lunge im Sommer stets etwas geringer (ca. 3 Proc.) als im Winter.

Für die Schwefelsäure-Concentrationsapparate empfiehlt Heraeus in Hanau die Verwendung von Platin-Iridiumlegirung (90 Platin und 10 Iridium), weil von derselben nur halb so viel Platin wie bei gewöhnlichen Platinapparaten aufgelöst wird. Ebenso empfiehlt Heraeus, die Platinkessel, soweit die Säure sie bespült, mit einem Ueberzuge von Gold derart zu versehen, dass letzteres dem Platin fest anhaftet und sich in vollständig compactem Zustande befindet.

Auf die Gewinnung von Schwefelsäuremonohydrat durch Ausfrieren aus englischer Schwefelsäure wurde Lunge ein in der Praxis bewährtes Verfahren patentirt (D. R. P. 24402). In Kieselguhr aufgesaugte conc. Schwefelsäure kommt jetzt auch in den Handel.

Eine sehr bedauerliche Verwirrung herrscht leider immer noch auf dem Gebiete der aräometrischen Messungen[2]). Bekanntlich ist die Eintheilung des alten Gerlach'schen Aräometers eine ganz willkürliche. Der Nullpunkt wird in reinem Wasser, der Grad 10 in einer 10 proc. Salzlösung (= 1,07311 spec. Gew. nach Gerlach) bestimmt und die Scala des Aräometers auf Grund dieser beiden Fundamental-Ermittelungen weiter getheilt, wobei dann 66° einem spec. Gewicht von 1,81706 (= 90 Proc. H_2SO_4!) entspricht. Es giebt aber auch zahlreiche Gerlach'sche Aräometer, bei welchen der Grad 66° nicht auf genannte Weise indirect gefunden, sondern direct ermittelt wurde durch Eintauchen in gewöhnliches englisches Vitriolöl. Da letzteres aber wieder eine sehr schwankende Stärke hat, so ergiebt sich hieraus eine neue Verwirrung.

Besser ist schon das rationelle Baumé'sche Aräometer. Dasselbe zeigt, in Schwefelsäure von 1,842 spec. Gewicht bei 15° eingetaucht, 66 Grade

[1]) Handbuch der Sodaindustrie I, S. 530.

[2]) Es ist namentlich Lunge's Verdienst, wiederholt (vergl. sein Handbuch der Sodaindustrie I, 14—25; Z. angew. Ch. **1890,** 132) auf diesen grossen technischen Uebelstand hingewiesen zu haben.

und in reinem Wasser 0 Grade. Es ist dann, wenn d die Dichtigkeit, n den Aräometergrad bezeichnet, nach einer bekannten, hier nicht zu entwickelnden Formel:

$$d = \frac{144{,}3}{144{,}3 - n}.$$

Aber auch dieses rationelle Aräometer beruht nach Lunge (Z. ang. Ch. **1890**, 135) auf einer falschen Basis, nämlich der Annahme, dass das reine Schwefelsäurehydrat das spec. Gewicht 1,842 bei 15° besitze. Von Anderen wird sie allerdings so interpretirt, dass man den Grad 66, mit dem spec. Gew. 1,842, für die concentrirte „englische" Schwefelsäure ($2\,SO_4H_2 + H_2O$) setzt. Aber die Concentration dieser Säure wechselt von 92—96 Proc. H_2SO_4 und ihr wirkliches specifisches Gewicht im reinen Zustande bei 15° von 1,830 bis 1,8405; die Handelssäure aber hat ein ganz wechselndes spec. Gewicht, je nach der Menge der Verunreinigungen. Auch die „rationelle" Baumé-Scala hat also eine ganz unsichere Basis; wendet man sie strict so an, dass der Grad 66 = 1,842 gesetzt wird, so hat eine 93 proc. Säure nur $65^2/_3$, eine 96 proc. nur $65^4/_5$° B.

Während in Deutschland die „rationelle" Baumé-Scala neben den wirklich rationellen Fleischer'schen Densimetern[1]) ziemlich allgemein verbreitet ist, ist in Frankreich erstere keineswegs allgemein anerkannt, und es hat nach M. Liebig[2]) z. B. eine Säure von 50° (= 1,530 Volumgewicht nach Kolb) nach Vauquelin 66,54 Proc. H_2SO_4, nach d'Arcet 66,45 (beide in Südfrankreich im Gebrauch), nach Bineau 62,7, nach Kolb 62,5 Proc.!

In England rechnet man bekanntlich allgemein nach Twaddel-Graden, 2 Twaddel-Grade = 1° Fleicher's Densimeter.

Während das sogen. holländische Aräometer in seinen Angaben sehr nahe mit dem „rationellen" Baumé'schen übereinstimmt, beabsichtigt man nach Lunge, in Amerika (jedenfalls „um einem fühlbaren Bedürfnisse abzuhelfen") eine vollkommen neue Baumé-Scala einzuführen, welche ganz und gar von der europäischen abweicht.

Die stärksten Schwefelsäuren (96 bis 99 Proc.) sollten nach Lunge[3]) immer nach wirklicher alkalimetrischer Bestimmung[4]) gewerthet werden,

---

[1]) Dingl. **222**, 159. Zu beziehen u. A. von Primavesi, Magdeburg und Dr. H. Geissler Nachf., Franz Müller, Bonn. Es wäre sehr zu wünschen, dass diese einzig rationellen Aräometer allgemeinen Gebrauch in der Technik fänden und von jeder Handlung chem.-physikalischer Utensilien zu beziehen wären.

[2]) Post, chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I, 685.

[3]) Handbuch der Sodaindustrie I, 28.

[4]) Vergl. Lunge u. Naef (Chem. Ind. **1883**, 39) und Lunge u. Isler (Z. angew. Chem. **1890**, 131). Lunge nimmt diese alkalimetrische Gehaltsermittelung stark concentrirter Säure nicht, wie bisher sonst allgemein üblich, mit etwa zehnfach verdünnten Proben vor, sondern wägt die ganze zu ver-

weil hier das Volumgewicht gar zu kleine Differenzen bietet und Temperaturdifferenzen schon eine grosse Rolle spielen. Die Fabriken bedienen sich für die höchsten Grade allerdings besonders angefertigter Spindeln, bei denen die Grade z. B. von 60 bis 66 weit auseinandergezogen und in Zehntel eingetheilt sind. Eine solche Genauigkeit ist aber nur ganz scheinbar, wenn nicht einmal das Aräometer ein rationelles ist und wenn nicht ausserdem die Normaltemperatur, für welche es bestimmt ist, genau eingehalten wird.

Lunge und Isler (Z. ang. Ch. **1890,** 129) haben auf Grund ihrer mustergültigen, mit allen Vorsichtsmaassregeln vorgenommenen Bestimmungen und der mit Hülfe der Beobachtungsresultate neu construirten, genauen und im Vergleich zur Kolb'schen weit regelmässiger verlaufenden Curve eine neue Tabelle der specifischen Gewichte von Schwefelsäurelösungen (S. 260—263) entworfen, die die alten Tabellen von Bineau und Kolb endgültig ersetzt hat. Die rationelle Technik wird Lunge besonderen Dank dafür wissen, dass er diese Tabelle auf die Basis der specifischen Gewichte, nicht der Grade Baumé gestellt und damit hoffentlich den ersten erfolgreichen Anstoss zur Beseitigung dieser technischen Misère gegeben hat.

Die auf Wasser von + 4° und den luftleeren Raum reducirten specifischen Gewichte der Tabelle von Lunge und Isler gelten, was besonders zu beachten ist, für chemisch-reine Säure. Bei Schwefelsäuren des Handels sind die spec. Gewichte der höchsten Concentrationen erheblich höher, aber bei Säure aus verschiedenen Fabriken zu ungleichmässig, um die Aufstellung einer Tabelle zu gestatten. Von Einfluss auf das spec. Gewicht ist der Gehalt der Nitrose an salpetriger Säure und der Gehalt der Kammersäure an schwefliger Säure[1]), schwefelsaurem Blei und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes. Das Arsen und wohl auch das Eisen kommen nach Lunge[2]) gewöhnlich in zu geringer Menge in der Schwefelsäure vor, als dass sie ihr spec. Gewicht beeinflussen könnten; doch können

---

wendende Säuremenge nach vorläufiger Abpipettirung (oder Aufsaugen mittelst Winkler'schen Hahnes in einem mit centralem, in $^1/_{10}$ getheiltem, justirtem Thermometer und capillarem Seitenrohr versehenen Pyknometer ab, und zwar so viel, dass stets fast eine ganze Bürettenfüllung (nicht ganz 50 ccm) $^1/_5$ N.-Normalnatron gebraucht werden. Die $^1/_5$Natron-Lösung ist auf $^1/_5$-N.-Salzsäure und letztere auf chemisch reines, schwach geglühtes Natriumcarbonat gestellt. Als Indicator wird Methylorange verwendet.

[1]) Ueber die geringe Erniedrigung des spec. Gewichtes starker Schwefelsäure (von ca. 1,84) und die geringe Erhöhung desselben von schwacher Säure (von ca. 1,0 bis 1,54) durch Sättigung mit schwefliger Säure vergl. Kolb (Bull. soc. ind. Mulhouse **1872,** 224; Lunge's Handbuch der Sodaindustrie I, S. 26).

[2]) Handbuch der Sodaindustrie I, 26.

Specifische Gewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge und Isler.

Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddel	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60 grād. Säure	Proc. 50 grād. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 grād. Säure	50 grād. Säure
1·000	0	0	0·07	0·09	0·12	0·14	0·001	0·001	0·001	0·001
1·005	0·7	1	0·68	0·83	1·06	1·33	0·007	0·008	0·011	0·013
1·010	1·4	2	1·28	1·57	2·01	2·51	0·013	0·016	0·020	0·025
1·015	2·1	3	1·88	2·30	2·95	3·68	0·019	0·023	0·030	0·037
1·020	2·7	4	2·47	3·03	3·88	4·85	0·025	0·031	0·040	0·050
1·025	3·4	5	3·07	3·76	4·82	6·02	0·032	0·039	0·049	0·062
1·030	4·1	6	3·67	4·49	5·78	7·18	0·038	0·046	0·059	0·074
1·035	4·7	7	4·27	5·23	6·73	8·37	0·044	0·054	0·070	0·087
1·040	5·4	8	4·87	5·96	7·64	9·54	0·051	0·062	0·079	0·099
1·045	6·0	9	5·45	6·67	8·55	10·67	0·057	0·071	0·089	0·112
1·050	6·7	10	6·02	7·37	9·44	11·79	0·063	0·077	0·099	0·124
1·055	7·4	11	6·59	8·07	10·34	12·91	0·070	0·085	0·109	0·136
1·060	8·0	12	7·16	8·77	11·24	14·03	0·076	0·093	0·119	0·149
1·065	8·7	13	7·73	9·47	12·14	15·15	0·082	0·102	0·129	0·161
1·070	9·4	14	8·32	10·19	13·05	16·30	0·089	0·109	0·140	0·174
1·075	10·0	15	8·90	10·90	13·96	17·44	0·096	0·117	0·150	0·188
1·080	10·6	16	9·47	11·60	14·87	18·56	0·103	0·125	0·161	0·201
1·085	11·2	17	10·04	12·30	15·76	19·68	0·109	0·133	0·171	0·213
1·090	11·9	18	10·60	12·99	16·65	20·78	0·116	0·142	0·181	0·227
1·095	12·4	19	11·16	13·67	17·52	21·87	0·122	0·150	0·192	0·240
1·100	13·0	20	11·71	14·35	18·39	22·96	0·129	0·158	0·202	0·253
1·105	13·6	21	12·27	15·03	19·26	24·05	0·136	0·166	0·212	0·265
1·110	14·2	22	12·82	15·71	20·13	25·14	0·143	0·175	0·223	0·279
1·115	14·9	23	13·36	16·36	20·96	26·18	0·149	0·183	0·234	0·292
1·120	15·4	24	13·89	17·01	21·80	27·22	0·156	0·191	0·245	0·305
1·125	16·0	25	14·42	17·66	22·63	28·26	0·162	0·199	0·255	0·318
1·130	16·5	26	14·95	18·31	23·47	29·30	0·169	0·207	0·265	0·331
1·135	17·1	27	15·48	18·96	24·29	30·34	0·176	0·215	0·276	0·344
1·140	17·7	28	16·01	19·61	25·13	31·38	0·183	0·223	0·287	0·358
1·145	18·3	29	16·54	20·26	25·96	32·42	0·189	0·231	0·297	0·371
1·150	18·8	30	17·07	20·91	26·79	33·46	0·196	0·239	0·308	0·385
1·155	19·3	31	17·59	21·55	27·61	34·48	0·203	0·248	0·319	0·398
1·160	19·8	32	18·11	22·19	28·43	35·50	0·210	0·257	0·330	0·412
1·165	20·3	33	18·64	22·83	29·25	36·53	0·217	0·266	0·341	0·426
1·170	20·9	34	19·16	23·47	30·07	37·55	0·224	0·275	0·352	0·439
1·175	21·4	35	19·69	24·12	30·90	38·59	0·231	0·283	0·363	0·453
1·180	22·0	36	20·21	24·76	31·73	39·62	0·238	0·292	0·374	0·467
1·185	22·5	37	20·73	25·40	32·55	40·64	0·246	0·301	0·386	0·481
1·190	23·0	38	21·26	26·04	33·37	41·66	0·253	0·310	0·397	0·496
1·195	23·5	39	21·78	26·68	34·19	42·69	0·260	0·319	0·409	0·511
1·200	24·0	40	22·30	27·32	35·01	43·71	0·268	0·328	0·420	0·525
1·205	24·5	41	22·82	27·95	35·83	44·72	0·275	0·337	0·432	0·539
1·210	25·0	42	23·33	28·58	36·66	45·73	0·282	0·346	0·444	0·553
1·215	25·5	43	23·84	29·21	37·45	46·74	0·290	0·355	0·455	0·568
1·220	26·0	44	24·36	29·84	38·23	47·74	0·297	0·364	0·466	0·583
1·225	26·4	45	24·88	30·48	39·05	48·77	0·305	0·373	0·478	0·598
1·230	26·9	46	25·39	31·11	39·86	49·78	0·312	0·382	0·490	0·612
1·235	27·4	47	25·88	31·70	40·61	50·72	0.320	0·391	0·502	0·626
1·240	27·9	48	26·35	32·28	41·37	51·65	0·327	0·400	0·513	0·640

Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddel	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60 gräd. Säure	Proc. 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1·245	28·4	49	26·83	32·86	42·11	52·58	0·334	0·409	0·524	0·655
1·250	28·8	50	27·29	33·43	42·84	53·49	0·341	0·418	0·535	0·669
1·255	29·3	51	27·76	34·00	43·57	54·40	0·348	0·426	0·547	0·683
1·260	29·7	52	28·22	34·57	44·30	55·31	0·356	0·435	0·558	0·697
1·265	30·2	53	28·69	35·14	45·03	56·22	0·363	0·444	0·570	0·711
1·270	30·6	54	29·15	35·71	45·76	57·14	0·370	0·454	0·581	0·725
1·275	31·1	55	29·62	36·29	46·50	58·06	0·377	0·462	0·593	0·740
1·280	31·5	56	30·10	36·87	47·24	58·99	0·385	0·472	0·605	0·755
1·285	32·0	57	30·57	37·45	47·99	59·92	0·393	0·481	0·617	0·770
1·290	32·4	58	31·04	38·03	48·73	60·85	0·400	0·490	0·629	0·785
1·295	32·8	59	31·52	38·61	49·47	61·78	0·408	0·500	0·641	0·800
1·300	33·3	60	31·99	39·19	50·21	62·70	0·416	0·510	0·653	0·815
1·305	33·7	61	32·46	39·77	50·96	63·63	0·424	0·519	0·665	0·830
1·310	34·2	62	32·94	40·35	51·71	64·56	0·432	0·529	0·677	0·845
1·315	34·6	63	33·41	40·93	52·45	65·45	0·439	0·538	0·689	0·860
1·320	35·0	64	33·88	41·50	53·18	66·40	0·447	0·548	0·702	0·876
1·325	35·4	65	34·35	42·08	53·92	67·33	0·455	0·557	0·714	0·892
1·330	35·8	66	34·80	42·66	54·67	68·26	0·462	0·567	0·727	0·908
1·335	36·2	67	35·27	43·20	55·36	69·12	0·471	0·577	0·739	0·923
1·340	36·6	68	35·71	45·74	56·05	69·98	0·479	0·586	0·751	0·938
1·345	37·0	69	36·14	44·28	56·74	70·85	0·486	0·596	0·763	0·953
1·350	37·4	70	36·58	44·82	57·43	71·71	0·494	0·605	0·775	0·968
1·355	37·8	71	37·02	45·35	58·11	72·56	0·502	0·614	0·787	0·983
1·360	38·2	72	37·45	45·88	58·79	73·41	0·509	0·624	0·800	0·998
1·365	38·6	73	37·89	46·41	59·48	74·26	0·517	0·633	0·812	1·014
1·370	39·0	74	38·32	46·94	60·15	75·10	0·525	0·643	0·824	1·029
1·375	39·4	75	38·75	47·47	60·83	75·95	0·533	0·653	0·836	1·044
1·380	39·8	76	39·18	48·00	61·51	76·80	0 541	0·662	0·849	1·060
1·385	40·1	77	39·62	48·53	62·19	77·65	0·549	0·672	0·861	1·075
1·390	40·5	78	40·05	49·06	62·87	78·50	0·557	0·682	0·873	1·091
1·395	40·8	79	40·48	49·59	63·55	79·34	0·564	0·692	0·886	1·107
1·400	41·2	80	40·91	50·11	64·21	80·18	0·573	0·702	0·899	1·123
1·405	41·6	81	41·33	50·63	64·88	21·01	0·581	0·711	0·912	1·138
1·410	42·0	82	41·76	51·15	65·55	81·86	0·589	0·721	0·924	1·154
1·415	42·3	83	42·17	51·66	66·21	82·66	0·597	0·730	0·937	1·170
1·420	42·7	84	42·57	52·15	66·82	83·44	0·604	0·740	0·949	1·185
1·425	43·1	85	42·96	52·63	67·44	84·21	0·612	0·750	0·961	1·200
1·430	43·4	86	43·36	53·11	68·06	84·98	0·620	0·759	0·973	1·215
1·435	43·8	87	43·75	53·59	68·68	85·74	0·628	0·769	0·986	1·230
1·440	44·1	88	44·14	54·07	69·29	86·51	0·636	0·779	0·998	1·246
1·445	44·4	89	44·53	54·55	69·90	87·28	0·643	0·789	1·010	1·261
1·450	44·8	90	44·92	55·03	70·52	88·05	0·651	0·798	1·023	1·277
1·455	45·1	91	45·31	55·50	71·12	88·80	0·659	0·808	1·035	1·292
1·460	45·4	92	45·69	55·97	71·72	89·55	0·667	0·817	1·047	1·307
1·465	45·8	93	46·07	56·43	72·31	90·29	0·675	0·827	1·059	1·323
1·470	46·1	94	46·45	56·90	72·91	91·04	0·683	0·837	1·072	1·338
1·475	46·4	95	46·83	57·37	73·51	91·79	0·691	0·846	1·084	1·354
1·480	46·8	96	47·21	57·83	74·10	92·53	0·699	0·856	1·097	1·370
1·485	47·1	97	47·57	58·28	74·68	93·25	0·707	0·865	1·109	1·385
1·490	47·4	98	47·95	58·74	75·27	93·98	0·715	0·876	1·122	1·400
1·495	47·8	99	48·34	59·22	75·88	94·75	0·723	0·885	1·134	1·417

Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddel	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60 gräd. Säure	Proc. 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1·500	48·1	100	48·73	59·70	76·50	95·52	0·731	0·896	1·147	1·433
1·505	48·4	101	49·12	60·18	77·12	96·29	0·739	0·906	1·160	1·449
1·510	48·7	102	49·51	60·65	77·72	97·04	0·748	0·916	1·174	1·465
1·515	49·0	103	49·89	61·12	78·32	97·79	0·756	0·926	1·187	1·481
1·520	49·4	104	50·28	61·59	78·93	98·54	0·764	0·936	1·199	1·498
1·525	49·7	105	50·66	62·06	79·52	99·30	0·773	0·946	1·213	1·514
1·530	50·0	106	51·04	62·53	80·13	100·05	0·781	0·957	1·226	1·531
1·535	50·3	107	51·43	63·00	80·73	100·80	0·789	0·967	1·239	1·547
1·540	50·6	108	51·78	63·43	81·28	101·49	0·797	0·977	1·252	1·563
1·545	50·9	109	52·12	63·85	81·81	102·16	0·805	0·987	1·264	1·579
1·550	51·2	110	52·46	64·26	82·34	102·82	0·813	0·996	1·276	1·593
1·555	51·5	111	52·79	64·67	82·87	103·47	0·821	1·006	1·289	1·609
1·560	51·8	112	53·12	65·08	83·39	104·13	0·829	1·015	1·301	1·624
1·565	52·1	113	53·46	65·49	83·92	104·78	0·837	1·025	1·313	1·640
1·570	52·4	114	53·80	65·90	84·44	105·44	0·845	1·035	1·325	1·655
1·575	52·7	115	54·13	66·30	84·95	106·08	0·853	1·044	1·338	1·671
1·580	53·0	116	54·46	66·71	85·48	106·73	0·861	1·054	1·351	1·686
1·585	53·3	117	54·80	67·13	86·03	107·41	0·869	1·064	1·364	1·702
1·590	53·6	118	55·18	67·59	86·62	108·14	0·877	1·075	1·377	1·719
1·595	53·9	119	55·55	68·05	87·20	108·88	0·886	1·085	1·391	1·737
1·600	54·1	120	55·93	68·51	87·79	109·62	0·895	1·096	1·405	1·754
1·605	54·4	121	56·30	68·97	88·38	110·35	0·904	1·107	1·419	1·772
1·610	54·7	122	56·68	69·43	88·97	111·09	0·913	1·118	1·432	1·789
1·615	55·0	123	57·05	69·89	89·56	111·82	0·921	1·128	1·446	1·806
1·620	55·2	124	57·40	70·32	90·11	112·51	0·930	1·139	1·460	1·823
1·625	55·5	125	57·75	70·74	90·65	113·18	0·938	1·150	1·473	1·840
1·630	55·8	126	58·09	71·16	91·19	113·86	0·947	1·160	1·486	1·857
1·635	56·0	127	58·43	71·57	91·71	114·51	0·955	1·170	1·499	1·873
1·640	56·3	128	58·77	71·99	92·25	115·18	0·964	1·181	1·513	1·889
1·645	56·6	129	59·10	72·40	92·77	115·84	0·972	1·192	1·526	1·905
1·650	56·9	130	59·45	72·82	93·29	116·51	0·981	1·202	1·540	1·922
1·655	57·1	131	59·78	73·23	93·81	117·17	0·989	1·212	1·553	1·939
1·660	57·4	132	60·11	73·64	94·36	117·82	0·998	1·222	1·566	1·956
1·665	57·7	133	60·46	74·07	94·92	118·51	1·007	1·233	1·580	1·973
1·670	57·9	134	60·82	74·51	95·48	119·22	1·016	1·244	1·595	1·991
1·675	58·2	135	61·20	74·97	96·07	119·95	1·025	1·256	1·609	2·009
1·680	58·4	136	61·57	75·42	96·65	120·67	1·034	1·267	1·623	2·027
1·685	58·7	137	61·93	75·86	97·21	121·38	1·043	1·278	1·638	2·046
1·690	58·9	138	62·29	76·30	97·77	122·08	1·053	1·289	1·652	2·064
1·695	59·2	139	62·64	76·73	98·32	122·77	1·062	1·301	1·667	2·082
1·700	59·5	140	63·00	77·17	98·89	123·47	1·071	1·312	1·681	2·100
1·705	59·7	141	63·35	77·60	99·44	124·16	1·080	1·323	1·696	2·117
1·710	60·0	142	63·70	78·04	100·00	124·86	1·089	1·334	1·710	2·136
1·715	60·2	143	64·07	78·48	100·56	125·57	1·099	1·346	1·725	2·154
1·720	60·4	144	64·43	78·92	101·13	126·27	1·108	1·357	1·739	2·172
1·725	60·6	145	64·78	79·36	101·69	126·98	1·118	1·369	1·754	2·191
1·730	60·9	146	65·14	79·80	102·25	127·68	1·127	1·381	1·769	2·209
1·735	61·1	147	65·50	80·24	102·82	128·38	1·136	1·392	1·784	2·228
1·740	61·4	148	65·86	80·68	103·38	129·09	1·146	1·404	1·799	2·247
1·745	61·6	149	66·22	81·12	103·95	129·79	1·156	1·416	1·814	2·265
1·750	61·8	150	66·58	81·56	104·52	130·49	1·165	1·427	1·829	2·284

Spec. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Baumé	Grad Twaddel	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60 gräd. Säure	Proc. 50 gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60 gräd. Säure	50 gräd. Säure
1·755	62·1	151	66·94	82·00	105·08	131·20	1·175	1·439	1·845	2·303
1·760	62·3	152	67·30	82·44	105·64	131·90	1·185	1·451	1·859	2·321
1·765	62·5	153	67·65	82·88	106·21	132·61	1·194	1·463	1·874	2·340
1·770	62·8	154	68·02	83·32	106·77	133·31	1·204	1·475	1·890	2·359
1·775	63·0	155	68·49	83·90	107·51	134·24	1·216	1·489	1·908	2·381
1·780	63·2	156	68·98	84·50	108·27	135·20	1·228	1·504	1·928	2·407
1·785	63·5	157	69·47	85·10	109·05	136·16	1·240	1·519	1·947	2·432
1·790	63·7	158	69·96	85·70	109·82	137·14	1·252	1·534	1·965	2·455
1·795	64·0	159	70·45	86·30	110·58	138·08	1·265	1·549	1·983	2·479
1·800	64·2	160	70·94	86·90	111·35	139·06	1·277	1·564	2·004	2·503
1·805	64·4	161	71·50	87·60	112·25	140·16	1·291	1·581	2·026	2·530
1·810	64·6	162	72·08	88·30	113·15	141·28	1·305	1·598	2·048	2·558
1·815	64·8	163	72·69	89·05	114·11	142·48	1·319	1·621	2·071	2·587
1·820	65·0	164	73·51	90·05	115·33	144·08	1·338	1·639	2·099	2·622
1·821	. .	. .	73·63	90·20	115·59	144·32	1·341	1·643	2·104	2·628
1·822	65·1	. .	73·80	90·40	115·84	144·64	1·345	1·647	2·110	2·635
1·823	. .	. .	73·96	90·60	116·10	144·96	1·348	1·651	2·116	2·643
1·824	65·2	. .	74·12	90·80	116·35	145·28	1·352	1·656	2·122	2·650
1·825	. .	165	74·29	91·00	116·61	145·60	1·356	1·661	2·128	2·657
1·826	65·3	. .	74·49	91·25	116·93	146·00	1·360	1·666	2·135	2·666
1·827	. .	. .	74·69	91·50	117·25	146·40	1·364	1·671	2·142	2·675
1·828	65·4	. .	74·86	91·70	117·51	146·72	1·368	1·676	2·148	2·682
1·829	. .	. .	75·03	91·90	117·76	147·04	1·372	1·681	2·154	2·689
1·830	. .	166	75·19	92·10	118·02	147·36	1·376	1·685	2·159	2·696
1·831	65·5	. .	75·35	92·30	118·27	147·68	1·380	1·690	2·165	2·704
1·832	. .	. .	75·53	92·52	118·56	148·03	1·384	1·695	2·172	2·711
1·833	65·6	. .	75·72	92·75	118·85	148·40	1·388	1·700	2·178	2·720
1·834	. .	. .	75·96	93·05	119·23	148·88	1·393	1·706	2·186	2·730
1·835	65·7	167	76·27	93·43	119·72	149·49	1·400	1·713	2·196	2·743
1·836	. .	. .	76·57	93·80	120·19	150·08	1·406	1·722	2·207	2·755
1·837	. .	. .	76·90	94·20	120·71	150·72	1·412	1·730	2·217	2·769
1·838	65·8	. .	77·23	94·60	121·22	151·36	1·419	1·739	2·228	2·782
1·839	. .	. .	77·55	95·00	121·74	152·00	1·426	1·748	2·239	2·795
1·840	65·9	168	78·04	95·60	122·51	152·96	1·436	1·759	2·254	2·814
1·8405	. .	. .	78·33	95·95	122·96	153·52	1·451	1·765	2·262	2·825
1·8410	. .	. .	79·19	97·00	124·30	155·20	1·458	1·786	2·288	2·857
1·8415	. .	. .	79·76	97·70	125·20	156·32	1·469	1·799	2·305	2·879
1·8410	. .	. .	80·16	98·20	125·84	157·12	1·476	1·808	2·317	2·893
1·8405	. .	. .	80·57	98·70	126·48	157·92	1·483	1·816	2·328	2·906
1·8400	. .	. .	80·98	99·20	127·12	158·72	1·490	1·825	2·339	2·920
1·8395	. .	. .	81·18	99·45	127·44	159·12	1·494	1·830	2·344	2·927
1·8390	. .	. .	81·39	99·70	127·76	159·52	1·497	1·834	2·349	2·933
1·8385	. .	. .	81·59	99·95	128·08	159·92	1·500	1·838	2·355	2·940

entschiedene Fälle eintreten, wo eine Schwefelsäure mit Eisen-, Aluminium- oder Natriumsalzen etc. stark verunreinigt ist. Das Eisen kann herrühren z. B. von Pyritstaub, das Aluminium von der Füllung des Glovers, oder von dem zur temporären Dichtung von Lecken viel angewendeten feuerfesten Thon, das Natrium von Lösungen von Chilisalpeter oder Glauber-

salz, die manchmal durch Unachtsamkeit in die Kammern gelangen; selbst Zink hat Lunge darin in ganz deutlicher Menge gefunden, nachdem ein Bleilöther seinen Wasserstoffapparat direct in die Kammer entleert hatte.

Wir wenden uns nunmehr noch zu einer kurzen Erläuterung der Tabelle von Lunge und Isler.

Die Intervalle des specifischen Gewichtes dieser Tabelle sind 0,005 (entsprechend englischen Twaddelgraden) bis 1,820; von da ab betragen die Intervalle 0,001 bis zum spec. Gewichte von 1,840 und von hier ab sind diese Unterschiede je 0,0005.

Wie man auch schon aus früheren Beobachtungen wusste, steigt das specifische Gewicht hochconcentrirter Schwefelsäure nicht gleichmässig weiter bis zur höchst concentrirten, erreicht vielmehr nach der Lunge'schen Tabelle mit 1,8415 (entsprechend 97,70 Proc. H_2SO_4) sein Maximum, um von da ab bis auf 1,8385 (= 99,95 Proc. H_2SO_4) wieder zu fallen, so dass beispielsweise eine Schwefelsäure von 97,00 und 98,20 (spec. Gew. 1,8410), von 95,95 und 98,70 (spec. Gew. 1,8405), von 95,60 und 99,20 (spec. Gew. 1,8400) und von 95,00 und 99,70 (spec. Gew. 1,8390) genau dasselbe specifische Gewicht haben.

Sehr gross ist die von Lunge und Isler erreichte Genauigkeit der Bestimmungen (± 0,05 Proc. H_2SO_4 bei den Säuretitrationen und mindestens ± 0,0002, wenn nicht ± 0,0001 bei den pyknometrischen Ermittelungen des spec. Gewichtes) und müssen dieselben geradezu als classische Vorbilder für zukünftige ähnliche Arbeiten bezeichnet werden.

Es ist wohl zu beachten, dass die genannte Tabelle nicht nur chemisch reine Säure, sondern auch die genaue Einhaltung der Normaltemperatur von 15° voraussetzt.

Zur Reduction der specifischen Gewichte von Schwefelsäuren verschiedener Stärke auf andere Temperaturen dient folgende Tabelle (S. 266—271) von Lunge[1]).

Aus dieser Reductionstabelle hat M. Liebig[2]) folgende Durchschnittswerthe für die Veränderungen des spec. Gewichtes der Schwefelsäure für ± 1° Temperaturunterschied berechnet.

von	1·000	bis	1·170	=	0.0006		
-	1·170	-	1·450	=	0.0007		
-	1·450	-	1·580	=	0.0008		
-	1·580	-	1·750	=	0.0009		
-	1·750	-	1·820	=	0.0010		
-	1·820	-	1·840	=	0.0008		

von	0° Bé.	bis	30° Bé.	=	0·07° Bé.
-	30°	-	45°	=	0·06° -
-	45°	-	65°	=	0·05° -
-	65°	-	66°	=	0·04° -

[1]) Aus Lunge's Taschenbuch S. 102—111 mit Erlaubniss des Herausgebers mitgetheilt.

[2]) Post, chem.-technische Analyse, 2. Aufl. I, S. 724.

Die von Lunge ermittelten Gefrierpunkte[1]) und Siedepunkte[2]) von Schwefelsäuren verschiedener Stärke sind im 3. Band der „Chemisch-technischen Untersuchungsmethoden“ mitgetheilt.

Prüfung auf Verunreinigungen.

In der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels können vorhanden sein: Sulfate von Natrium (seltener Kalium), des Calciums, des Aluminiums, des Eisens und des Bleies; Arsen, Selen, Thallium, Titan, Zink- und Kupfersulfat; ferner von an und für sich flüchtigen Stoffen: Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs[3]), Salzsäure, schweflige Säure, Flusssäure.

Nitrosehaltige rohe Schwefelsäure färbt sich in eisernen Gefässen zuweilen roth in Folge Reduction der Nitrose durch aufgelöstes Eisenoxydulsulfat[4]).

Die Acidum sulfuricum purissimum wird nach Krauch[5]) geprüft auf Rückstand, Salpetersäure, Selen, reducirende Substanzen, Blei, sonstige Metalle, Arsen, Ammon und Halogene. Der Wichtigkeit des Gegenstandes halber haben wir im Folgenden diese Krauch'schen Prüfungen sämmtlich angeführt und jeweils mit einem * versehen.

1. Allgemeine Prüfung auf gasförmige Verunreinigungen nach Waringtón[6]). Man schüttelt 2 kg der Säure (ohne Verdünnung) in einer nur halb damit angefüllten Flasche heftig um, wodurch sich die in der Flasche enthaltene Luft mit den in der Säure aufgelösten Gasen sättigt. Man prüft dann auf a) schweflige Säure mit Jodstärkepapier, b) auf die gasförmigen Oxyde des Stickstoffes mit Jodkaliumstärkepapier. Nur ein grosser Ueberschuss von schwefliger Säure könnte das durch das zweite Gas gebläute Papier wieder entfärben. Schwefelwasserstoff würde ebenso wie schweflige Säure wirken können.

2. Schweflige Säure. Schwach gebläute Jodstärkelösung wird entfärbt oder man führt die schweflige Säure durch Zink oder Aluminium in Schwefelwasserstoff über und prüft auf letzteren mit Bleipapier oder einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium. (Sehr empfindliche Prüfung.)

3. Salzsäure*. 2 g werden auf 30 ccm verdünnt und einige Tropfen Lösung von salpetersaurem Silber zugegeben; es soll bei Acid. sulfuric. puriss. keine Veränderung entstehen. Der Chlorgehalt der gewöhnlichen Schwefelsäure des Handels stammt vom Salzgehalt des Natronsalpeters.

---

[1]) Ber. **1881,** 2649.

[2]) ibidem **11,** 370.

[3]) Bekanntlich ist in der Nitrosylschwefelsäure die salpetrige Säure äusserst fest gebunden und durch Kochen nicht auszutreiben, worauf Lunge (Z. angew. Ch. **1890,** 447) neuerdings wieder aufmerksam machte.

[4]) R. Nörrenberg (Chem. Ind. **1890,** 363).

[5]) Die Prüfung der chem. Reagentien S. 40.

[6]) Mitgetheilt von M. Liebig in Post's chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I, S. 684.

Reduction der specifischen Gewichte von Schwefel-

	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
Sp. Gew.	1·857	1·852	1·846	1·840	1·835	1·830	1·825	1·821	1·816
Baumé	66·6	66·4	66·2	65·9	65·7	65·5	65·3	65·1	64·9
Sp. Gew.	1·847	1·841	1·836	1·830	1·825	1 820	1·815	1 810	1·805
B	66·2	66·0	65·7	65·5	65·3	65·1	64·8	64·6	64·4
Sp. Gew.	1·837	1·831	1·825	1·820	1·815	1·809	1·804	1·799	1·794
B	65·8	65·5	65·3	65·1	64·8	64·6	64·3	64·1	63·9
Sp. Gew.	1·827	1·821	1·815	1·810	1·805	1·799	1·793	1·788	1·783
B	65·4	65·1	64·8	64·6	64·4	64·1	63 9	63·7	63·4
Sp. Gew.	1·817	1·811	1 805	1·800	1·794	1·788	1·783	1·777	1·772
B	64·9	64·7	64·4	64·2	63·9	63·7	63·4	63·2	62·9
Sp. Gew.	1·807	1·801	1·796	1·790	1·784	1·778	1·773	1·767	1·762
B	64·5	64·2	64·0	63·7	63·5	63·2	63·0	62·7	62·4
Sp. Gew.	1·797	1·791	1·786	1·780	1·774	1·768	1·763	1·757	1 752
B	64·1	63·8	63·6	63 3	63·0	62·7	62·5	62·2	62·0
Sp. Gew.	1·786	1·781	1·776	1·770	1·765	1·759	1·754	1·748	1·743
B	63·6	63·3	63·1	62 8	62·6	62·3	62·1	61·8	61·5
Sp. Gew.	1·776	1·770	1·765	1·760	1·755	1·749	1·744	1·738	1·733
B	63·1	62·8	62·6	62·3	62·1	61 8	61·6	61·3	61·1
Sp. Gew.	1·765	1·760	1·755	1·750	1·745	1·740	1·735	1·730	1·725
B	62·6	62·4	62·1	61·9	61·6	61·4	61·2	60·9	60·7
Sp. Gew.	1·754	1·750	1·745	1 740	1·735	1·730	1·726	1·721	1·716
B	62·1	61·9	61·6	61·4	61·2	60·9	60·7	60·5	60·3
Sp. Gew.	1·744	1·740	1·735	1·730	1·725	1·720	1·716	1·711	1·706
B	61·6	61·4	61·2	60·9	60·7	60·4	60·3	60·0	59·8
Sp. Gew.	1·734	1·730	1·725	1·720	1·715	1·710	1·706	1·701	1·696
B	61·1	60·9	60·7	60·4	60·2	60·0	59·8	59·5	59·3
Sp. Gew.	1·724	1·720	1·715	1·710	1·705	1·700	1·696	1·691	1·686
B	60·6	60·4	60·2	60·0	59·7	59·5	59·3	59·0	58·8
Sp. Gew.	1·714	1·710	1·705	1·700	1·695	1·690	1·686	1·681	1·676
B	60·2	60·0	59·7	59·5	59·2	59·0	58·8	58 5	58·3
Sp. Gew.	1·704	1·700	1·695	1·690	1·685	1·680	1·676	1·671	1·666
B	59·7	59.5	59·2	59·0	58·7	58·5	58·3	58·0	57·8
Sp. Gew.	1·694	1·690	1·685	1 680	1·675	1·670	1·666	1·661	1·656
B	59·2	59·0	58·7	58·5	58·2	58·0	57·8	57·5	57·2
Sp. Gew.	1·684	1·680	1·675	1·670	1·665	1·660	1·656	1·651	1·646
B	58·7	58·5	58·2	58·0	57·7	57·4	57·2	57·0	56·7
Sp. Gew.	1·674	1·670	1·665	1·660	1·655	1·650	1·646	1·641	1·636
B	58·2	58·0	57·7	57·4	57·2	56·9	56·7	56·4	56·1
Sp. Gew.	1·664	1·660	1·655	1·650	1·645	1·640	1·636	1·632	1·627
B	57·7	57·4	57·2	56·9	56·6	56·4	56·1	55·9	55·7
Sp. Gew.	1·654	1·650	1·645	1·640	1·635	1·631	1·626	1·622	1·617
B	57·1	56·9	56·6	56 3	56·1	55 8	55·6	55·4	55·1
Sp. Gew.	1·644	1·640	1·635	1·630	1·625	1·621	1·616	1·612	1·607
B	56·6	56·4	56·1	55 8	55 5	55·3	55·1	54·9	54·6
Sp. Gew.	1·634	1·630	1·625	1·620	1·615	1·611	1·606	1·602	1 597
B	56·0	55·8	55·5	55·3	55·0	54·8	54·5	54·3	54·0
Sp. Gew.	1·624	1·620	1·615	1·610	1·605	1·601	1·596	1·592	1·587
B	55·5	55·3	55·0	54·7	54·5	54·2	54·0	53·7	53·4
Sp. Gew.	1·614	1·610	1·605	1·600	1 595	1·591	1·586	1·582	1·577
B	55·0	54·7	54·5	54·2	53·9	53·6	53·4	53·1	52·8
Sp. Gew.	1·604	1·600	1·595	1·590	1·585	1·581	1·576	1·572	1·567
B	54·4	54·2	53·9	53·6	53·3	53·0	52·8	52·5	52·3
Sp. Gew.	1·594	1·589	1·584	1·580	1·575	1·570	1·566	1 562	1·558
B	53·8	53·5	53·3	53·0	52·7	52·4	52·2	52·0	51·7
Sp. Gew.	1·584	1·579	1·574	1·570	1·566	1·561	1·556	1·552	1·548
B	53·3	53·0	52·7	52 4	52·2	51·9	51·6	51·4	51·1
Sp. Gew.	1·574	1·569	1·564	1·560	1·556	1·552	1·547	1·543	1·539
B	52·7	52·4	52·1	51·8	51·6	51·4	51·1	50·8	50·6
Sp. Gew.	1·563	1·558	1·554	1·550	1·546	1·542	1·538	1·534	1·530
B	52·0	51·7	51·5	51·2	51·0	50·8	50·5	50·3	50·0
Sp. Gew.	1·552	1·548	1·544	1·540	1·536	1·532	1·528	1·524	1·520
B	51·4	51·1	50 9	50·6	50·4	50·1	49·9	49·6	49·4
Sp. Gew.	1·542	1·538	1·534	1·530	1 526	1·522	1·518	1·514	1·510
B	50 8	50·5	50·3	50·0	49·8	49·5	49·3	49·0	48·8
Sp. Gew.	1·532	1·528	1·524	1·520	1·516	1·512	1·508	1·504	1·500
B	50·1	49·9	49 6	49 4	49·1	48·9	48·6	48·4	48·1
Sp. Gew.	1·522	1·518	1·514	1·510	1·506	1·502	1·498	1·494	1·490
B	49·5	49·3	49·0	48·8	48·5	48·3	48·0	47·7	47·5
Sp. Gew.	1·512	1·508	1·504	1·500	1·496	1·492	1·488	1·484	1·480
B	48·9	48·6	48·4	48·1	47·9	47·6	47·3	47·1	46·8

[1]) Aus Lunge's Taschenbuch mit Erlaubniss des Herausgebers mitgetheilt.

säuren verschiedener Stärke auf andere Temperaturen[1]).

45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	100°
1·811	1·806	1·801	1·796	1·792	1·787	1·782	1·778	1·774	1·770	1·766	1·762
64·7	64·4	64·2	64·0	63·8	63·6	63·4	63·2	63·0	62·8	62·6	62·4
1·800	1·795	1·790	1·785	1·781	1·776	1·770	1·766	1·762	1·757	1·752	1·748
64·2	64·0	63·7	63·5	63·3	63·1	62·8	62·6	62·4	62·2	62·0	61·8
1·789	1·784	1·779	1·774	1·769	1·764	1·759	1·754	1·749	1·744	1·739	1·734
63·7	63·5	63·2	63·0	62·8	62·5	62·3	62·1	61·8	61·6	61·4	61·1
1·778	1·773	1·767	1·762	1·757	1·752	1·747	1·741	1·736	1·731	1·726	1·721
63·2	63·0	62·7	62·4	62·2	62·0	61·7	61·4	61·2	61·0	60·7	60·5
1·766	1·761	1·755	1·750	1·744	1·739	1·734	1·729	1·724	1·719	1·714	1·708
62·6	62·4	62·1	61·9	61·6	61·4	61·1	60·9	60·6	60·4	60·2	59·9
1·756	1·751	1·746	1·741	1·735	1·730	1·725	1·720	1·715	1·710	1·705	1·700
62·2	61·9	61·7	61·4	61·2	60 9	60·7	60·4	60·2	60·0	59·7	59·5
1·746	1·741	1·736	1·731	1·726	1·721	1·716	1·712	1·707	1·702	1·697	1·692
61·7	61·4	61·2	61·0	60 7	60·5	60·3	60·1	59·8	59·6	59·3	59·1
1·737	1·732	1·727	1·722	1·717	1·712	1·707	1·702	1·697	1·693	1·688	1·683
61·3	61·0	60·8	60·5	60·3	60·1	59·8	59·6	59·3	59·1	58·9	58·6
1·728	1·723	1·718	1·713	1·708	1·703	1·698	1·693	1·688	1·684	1·679	1·674
60·8	60·6	60·4	60·1	59·9	59·6	59·4	59·1	58·9	58·7	58·4	58·2
1·720	1·715	1·710	1·705	1·700	1 695	1·690	1·685	1·681	1·676	1·671	1·667
60·4	60·2	60·0	59·7	59·4	59·2	59·0	58·7	58·5	58·3	58·0	57·8
1·711	1·706	1·702	1·697	1·692	1·688	1·683	1·678	1·674	1·669	1 664	1·660
60·0	59·8	59·6	59·3	59·1	58·9	58·6	58·4	58·2	57·9	57·7	57·4
1·701	1·696	1·692	1·687	1·683	1·678	1·673	1·668	1·664	1·659	1·654	1·650
59·5	59·3	59·1	58·8	58·6	58·4	58·1	57·9	57·7	57·4	57·1	56·9
1·691	1·686	1·682	1·677	1·673	1·668	1·663	1·659	1·654	1·649	1·644	1·640
59·0	58·8	58·6	58·3	58·0	57·9	57·5	57·4	57·1	56·9	56·6	56·4
1·681	1·676	1·672	1·667	1·663	1·658	1·653	1·649	1·644	1·639	1·635	1 630
58·5	58·3	58·1	57·8	57·6	57·3	57·1	56·9	56·6	56·3	56·1	55·8
1·671	1·667	1·662	1·657	1·653	1·648	1·644	1·639	1·634	1·630	1·625	1·620
58·0	57·8	57·5	57·3	57·1	56·8	56 6	56·3	56·0	55·8	55·5	55·3
1·661	1·656	1·652	1·647	1·642	1·638	1·634	1·630	1·625	1·620	1·615	1·610
57·4	57·2	57·0	56·7	56·5	56·2	56·0	55·8	55·5	55·3	55·0	54·7
1·651	1·646	1·642	1·637	1·632	1·628	1·624	1·620	1·615	1·611	1·606	1·602
57·0	56·7	56·5	56·2	55·9	55·7	55·5	55·3	55·0	54·8	54·5	54·3
1·641	1·637	1·633	1·628	1·623	1·619	1·615	1·611	1·606	1·602	1·597	1·593
56·4	56 2	56·0	55·7	55·4	55·2	55·0	54·8	54·5	54·3	54·0	53·8
1·632	1·628	1·623	1·619	1·614	1·610	1·606	1·602	1·597	1·593	1·588	1·584
55·9	55·7	55·4	55·2	55·0	54·7	54·5	54·3	54 0	53·8	53·5	53·3
1·622	1·618	1·614	1·610	1·605	1·600	1·596	1·592	1·588	1·583	1·579	1·575
55·4	55·2	55·0	54·7	54·5	54·2	54·0	53·7	53·5	53·2	53·0	52·7
1·612	1·608	1·604	1·600	1·595	1·591	1·586	1·582	1·578	1·574	1·570	1·565
54·9	54·6	54·4	54·2	53·9	53·7	53·4	53·1	52·9	52·7	52·4	52·1
1·602	1·598	1·594	1·590	1·585	1·581	1·577	1·573	1·569	1·565	1·561	1·556
54·3	54·1	53·8	53·6	53·3	53·1	52·8	52·6	52·4	52·1	51·9	51·6
1·592	1·588	1·584	1·580	1·576	1·572	1·568	1·564	1·560	1·556	1·552	1·547
53·7	53·5	53 3	53·0	52·8	52·5	52·3	52·1	51·8	51·6	51·4	51·1
1·582	1·578	1·574	1·570	1 566	1·562	1·558	1·554	1·550	1·546	1·542	1·537
53·1	52·9	52·7	52·4	52·2	52·0	51·7	51·5	51·3	51·0	50·8	50·5
1·572	1·568	1·564	1·560	1·556	1·552	1·548	1·544	1·540	1·536	1·531	1·527
52·5	52·3	52·1	51·8	51·6	51·4	51·1	50·9	50·6	50·4	50·1	49·8
1·562	1·558	1·554	1·550	1·545	1·541	1·537	1·533	1·529	1·525	1·521	1·516
52·0	51·7	51·5	51·3	51·0	50·7	50·5	50·2	50·0	49·7	49·5	49·1
1·553	1·548	1·544	1·539	1·535	1·531	1·527	1·523	1·519	1·515	1·510	1·506
51·4	51·1	50·9	50·6	50 3	50·1	49·8	49·6	49·3	49·1	48·8	48·5
1·543	1·539	1·535	1·531	1·526	1·522	1·518	1·513	1·509	1·505	1·501	1·496
50·8	50·6	50·3	50·1	49·8	49·5	49·3	49·0	48·7	48·5	48·2	47·9
1·534	1·530	1·526	1·522	1·517	1·513	1·509	1·504	1·500	1·496	1·492	1·487
50·3	50·0	49·8	49·5	49·2	49·0	48·7	48·4	48·1	47·9	47·6	47·3
1·525	1·521	1·517	1·513	1·509	1·504	1·500	1·495	1·491	1·487	1·483	1·478
49·7	49·5	49·2	49·0	48·7	48·4	48·1	47·8	47·5	47·3	47·0	46·7
1·516	1·512	1·508	1·504	1·500	1·495	1·491	1·486	1·482	1·478	1·473	1·469
49·1	48·9	48 6	48·4	48·1	47·8	47·5	47·2	46·9	46·7	46·3	46·1
1·506	1·502	1·498	1·494	1·490	1·485	1·481	1·476	1·472	1·468	1·463	1·459
48·5	48·3	48·0	47·7	47·5	47·1	46·9	46·5	46·3	46·0	45·7	45·4
1·497	1·492	1·488	1·484	1·480	1·476	1·472	1·467	1·462	1·458	1·453	1·449
47·9	47·6	47·3	47·1	46·8	46·5	46·3	45 9	45·6	45·3	45·0	44·7
1·486	1·482	1·478	1·474	1·470	1·466	1·462	1·457	1·452	1·448	1·443	1·438
47·2	46·9	46·7	46·4	46·1	45·9	45·6	45 3	45·0	44·7	44·3	44·0
1·476	1·472	1·468	1·464	1·460	1·455	1·451	1·446	1·442	1·438	1·433	1·428
46·5	46·3	46·0	45·7	45·5	45·1	44·9	44·5	44·3	44·0	43·7	43·3

Reduction der specifischen Gewichte von Schwefelsäuren

	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
Sp. Gew.	1·502	1·498	1·494	1·490	1·486	1·482	1·478	1·474	1·470
Baumé	48·3	48·0	47·7	47 5	47·2	46·9	46·7	46·4	46·1
Sp. Gew.	1·492	1·488	1·484	1·480	1·476	1·472	1·468	1·465	1·461
B	47·6	47·3	47·1	46·8	46·5	46·3	46 0	45·8	45·5
Sp. Gew.	1·482	1·478	1·474	1·470	1·466	1·462	1·458	1·455	1·451
B	46·9	46·7	46·4	46·1	45·9	45 6	45·3	45·1	44·9
Sp. Gew.	1·472	1·468	1·464	1·460	1·456	1·452	1·448	1·445	1·442
B	46·3	46·0	45·7	45·5	45·2	44·9	44·7	44·5	44·3
Sp. Gew.	1·462	1·458	1·454	1·450	1·446	1·442	1·438	1·435	1·432
B	45·6	45·3	45·1	44·8	44·5	44·3	44·0	43·8	43·6
Sp. Gew.	1·452	1·448	1·444	1·440	1·436	1·432	1·429	1·426	1·423
B	44·9	44·7	44·4	44·1	43·9	43·6	43·4	43·2	42·9
Sp. Gew.	1·442	1·438	1·434	1·430	1·426	1·422	1·419	1·416	1·413
B	44·3	44·0	43·7	43·4	43·2	42·9	42·7	42·4	42·2
Sp. Gew.	1·432	1·428	1·424	1·421	1·416	1·413	1·410	1·406	1·402
B	43·6	43·3	43·0	42·7	42·4	42·2	42·0	41·7	41·4
Sp. Gew.	1·422	1·418	1·414	1·410	1·406	1·403	1·399	1 396	1·392
B	42·9	42·6	42·3	42·0	41·7	41·5	41·2	40·9	40·7
Sp. Gew.	1·412	1·408	1·404	1·400	1·396	1·393	1·389	1·386	1·382
B	42·2	41·9	41 5	41·2	40·9	40·7	40·4	40·2	39·9
Sp. Gew.	1·402	1·398	1·394	1·390	1·386	1·383	1·379	1·376	1·372
B	41·4	41·1	40·8	40·5	40·2	40·0	39·7	39·5	39·2
Sp. Gew.	1·392	1·388	1·384	1 380	1·376	1·373	1·370	1·366	1·362
B	40·7	40·4	40·1	39·8	39·5	39·2	39·0	38·7	38·4
Sp. Gew.	1·382	1·378	1·374	1·370	1·366	1·363	1·360	1·356	1·352
B	40·0	39·6	39·3	39·0	38·7	38·5	38·2	37·9	37·6
Sp. Gew.	1·372	1·368	1·364	1·360	1·356	1·353	1·350	1·347	1·344
B	39·2	38·9	38·5	38·2	37·9	37·7	37·4	37·2	36·9
Sp. Gew.	1·362	1·358	1·354	1·350	1·346	1·343	1·340	1·337	1·334
B	38 4	38·1	37·8	37·4	37·1	36·9	36·6	36·4	36·2
Sp. Gew.	1·352	1·348	1·344	1·340	1·336	1·333	1·330	1·327	1·324
B	37·6	37·3	36·9	36·6	36·3	36·1	35·8	35·6	35·3
Sp. Gew.	1·341	1·337	1·333	1·330	1·327	1·324	1·321	1·318	1·314
B	36·7	36·4	36·1	35·8	35 6	35·3	35·1	34·8	34·5
Sp. Gew.	1·330	1·326	1·323	1·320	1·317	1·314	1·311	1·308	1·304
B	35·8	35·5	35·3	35·0	34·8	34·5	34·3	34·0	33·6
Sp. Gew.	1·320	1 316	1·313	1·310	1·307	1·304	1·301	1·298	1·294
B	35·0	34·7	34·4	34·2	33·9	33·6	33·4	33·1	32·8
Sp. Gew.	1·310	1·306	1·303	1·300	1·297	1·294	1·291	1·288	1·284
B	34·2	33·8	33·5	33 3	33·0	32 8	32·5	32·3	31·9
Sp. Gew.	1·300	1·296	1·293	1·290	1·287	1·284	1·280	1·277	1·274
B	33·3	32·9	32·7	32·4	32·2	31·9	31·5	31 3	31·0
Sp. Gew.	1·290	1·286	1·283	1·280	1·277	1·274	1·270	1·267	1·264
B	32·4	32·1	31 8	31·5	31·3	31·0	30·6	30 4	30·1
Sp. Gew.	1·280	1·276	1·273	1·270	1·267	1·264	1·260	1·257	1·254
B	31·5	31·2	30·9	30 6	30·4	30·1	29·7	29·5	29·2
Sp. Gew.	1·270	1·266	1·263	1·260	1·257	1·254	1·251	1·248	1·245
B	30·6	30·3	30·0	29·7	29·5	29·2	28·9	28·6	28·4
Sp. Gew	1·260	1·256	1·253	1·250	1·247	1·244	1·241	1·238	1·235
B	29 7	29·4	29·1	28·8	28·5	28·3	28 0	27·7	27·4
Sp. Gew.	1·250	1·246	1·243	1·240	1·237	1·234	1·230	1·227	1·224
B	28·8	28·5	28·2	27·9	27·6	27·3	26·9	26·6	26 4
Sp. Gew.	1·240	1·236	1·233	1·230	1·227	1·224	1 220	1·217	1·214
B	27·9	27·5	27·2	26·9	26·6	26·4	26·0	25·7	25·4
Sp. Gew.	1·230	1·226	1·223	1·220	1·217	1·214	1·210	1·207	1·204
B	26·9	26·5	26·3	26·0	25·7	25·4	25·0	24·7	24·4
Sp. Gew.	1·220	1·216	1·213	1·210	1·207	1·204	1·200	1·197	1·194
B	26·0	25·6	25·3	25·0	24·7	24·4	24·0	23·7	23·4
Sp. Gew.	1·210	1·206	1·203	1·200	1·196	1·193	1·190	1·186	1·183
B	25·0	24·6	24·3	24·0	23 6	23·3	23·0	22·6	22·3
Sp. Gew.	1·200	1·196	1·193	1·190	1·186	1·183	1·180	1·176	1·173
B	24·0	23·6	23·3	23·0	22 6	22·3	22·0	21·6	21·2
Sp. Gew.	1·190	1·186	1·183	1·180	1·176	1·173	1·170	1·166	1·163
B	23·0	22·6	22·3	22·0	21·5	21·2	20·9	20·4	20·1
Sp. Gew.	1·180	1·176	1·173	1·170	1·166	1·163	1·160	1·156	1·153
B	22·0	21·6	21·2	20·9	20·4	20·1	19·8	19·4	19·1
Sp. Gew.	1·169	1·166	1·163	1·160	1·157	1·153	1·150	1·147	1·144
B	20·8	20·4	20·1	19·8	19·5	19·1	18·8	18·5	18·2
Sp. Gew.	1·159	1·156	1·153	1·150	1·147	1·143	1·140	1·137	1·134
B	19·7	19·4	19·1	18·8	18·5	18 1	17 8	17·4	17·0

verschiedener Stärke auf andere Temperaturen. (Fortsetzung.)

45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	100°
1·466	1·462	1·458	1·454	1·450	1·445	1·441	1·437	1·433	1·429	1·424	1·419
45·9	45·6	45·3	45·1	44·8	44·5	44·2	43·9	43·7	43·4	43 0	42·7
1·457	1·453	1·449	1·145	1·441	1·436	1·432	1·428	1·424	1·419	1·414	1·410
45·3	45·0	44·7	44·5	44·2	43·9	43·6	43·3	43·0	42·7	42·3	42·0
1·447	1·443	1·439	1·435	1·431	1·427	1·423	1·418	1·414	1·409	1·405	1·401
44·6	44·3	44·1	43·8	43·5	43·2	42·9	42·6	42·3	41·9	41·6	41·3
1·438	1·434	1·430	1·426	1·422	1·418	1·413	1·409	1·405	1·400	1·396	1·392
44·0	43·7	43·4	43·2	42·9	42·6	42·2	41·9	41·6	41·2	40·9	40·7
1·429	1·425	1·421	1·417	1·413	1·409	1·404	1·400	1·396	1·391	1·387	1·383
43·4	43·1	42 8	42·5	42·2	41·9	41·5	41·2	40·9	40·6	40·3	40 0
1·420	1·416	1·412	1·407	1·403	1·399	1·395	1·391	1·386	1·382	1·378	1·374
42·7	42·4	42 2	41·8	41·5	41·2	40·9	40·6	40·2	39·9	39·6	39 3
1·409	1·405	1·401	1·397	1·393	1·389	1·385	1·380	1·376	1·372	1 368	1·364
41·9	41·6	41·3	41·0	40·7	40·4	40·2	39·8	39·5	39·2	38·9	38·5
1·398	1·394	1·390	1·386	1·382	1·378	1·374	1·370	1·366	1·362	1·358	1·353
41·1	40·8	40·5	40·2	39·9	39·6	39 3	39·0	38·7	38·4	38·1	37·7
1·388	1·384	1·380	1·376	1·372	1·368	1·364	1·360	1·356	1·352	1·348	1·343
40·4	40·1	39·8	39·5	39·2	38·9	38·5	38·2	37·9	37·6	37·3	36·9
1·378	1·374	1·370	1·366	1·362	1·358	1·354	1·350	1·346	1·342	1·338	1·333
39·6	39·3	39·0	38·7	38·4	38·1	37·8	37·4	37·1	36·8	36·5	36·1
1·368	1·364	1·360	1·356	1·352	1·348						
38·9	38·5	38·2	37·9	37·6	37·3						
1·359	1·355	1·351	1·346	1·342	1·338						
38·2	37·8	37·5	37·1	36·8	36·5						
1·349	1·346	1·342	1·337	1·334	1·329						
37·3	37·1	36·8	36·4	36·2	35·8						
1 340	1·336	1·332	1·327	1·323	1·319						
36·6	36·3	36·0	35·6	35·3	34·9						
1·330	1·326	1·322	1·317	1·314	1·310						
35·8	35·5	35·2	34·8	34·5	34·2						
1·320	1·316	1·312	1·308	1 304	1·300						
35 0	34·7	34·3	34·0	33·6	33·3						
1·310	1·306	1·302	1·298	1·294	1·290						
34·2	33·8	33·5	33·1	32·8	32·4						
1·301	1·297	1·293	1·289	1·284	1 280						
33·4	33·0	32·7	32·3	31·9	31·5						
1·291	1·287	1·283	1·279	1·274	1·270						
32·5	32·2	31·8	31·5	31·0	30 6						
1·281	1·277	1·273	1·269	1·265	1·260						
31 6	31·3	30·9	30·5	30·2	29·7						
1·270	1·267	1·263	1·259	1·255	1·250						
30·6	30·4	30·0	29·6	29·3	28·8						
1·260	1·256	1 252	1·248	1·244	1·240						
29·7	29·4	29·0	28·6	28·3	27·9						
1·250	1·246	1·242	1·238	1·234	1·230						
28·8	28·5	28·1	27·7	27·3	26·9						
1·241	1·237	1·233	1·228	1·224	1·220						
28·0	27·6	27·2	26·7	26·4	26·0						
1·231	1·227	1·223	1·218	1·214	1·210						
27·0	26 6	26·3	25·8	25·4	25 0						
1·220	1 217	1·210	1·209	1·204	1·200						
26·0	25·7	25·0	24·9	24·4	24·0						
1·210	1·207	1·204	1·200	1·195	1·190						
25·0	24·7	24·4	24·0	23·5	23·0						
1·200	1·197	1·194	1·190	1·185	1 180						
24·0	23·7	23·4	23·0	22·5	22·0						
1·190	1·187	1·183	1·179	1·175	1·170						
23·0	22·7	22·3	21·9	21·5	20·9						
1·180	1·176	1·172	1·168	1·164	1·160						
22·0	21·6	21·1	20·7	20·2	19·8						
1·169	1·165	1·162	1·158	1·154	1·150						
20·8	20·3	20·0	19·6	19·2	18 8						
1·159	1·155	1·152	1·148	1·144	1·140						
19·7	19·3	19 0	18·6	18·2	17 8						
1·149	1·146	1·143	1 139	1·135	1·131						
18·7	18·4	18·1	17·6	17·1	16·7						
1·141	1·138	1·135	1·131	1·127	1·123						
17·9	17·5	17·1	16·7	16 2	15·8						
1·131	1·128	1·125	1·122	1·118	1·114						
16·7	16·3	16·0	15·7	15·2	14·8						

Reduction der specifischen Gewichte von Schwefelsäuren

	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°
Sp. Gew.	1·149	1·146	1·143	1·140	1·137	1·134	1·131	1·128	1·125
Baumé	18·7	18·4	18·1	17·7	17·4	17·0	16·7	16·3	16·0
Sp. Gew.	1·138	1·135	1·133	1·130	1·127	1·125	1·122	1·119	1·116
B	17·5	17·1	16·9	16·5	16·2	16·0	15·7	15·3	15·0
Sp. Gew.	1·128	1·125	1·123	1·120	1·118	1·115	1·112	1·110	1·107
B	16·3	16·0	15·8	15·4	15·2	14·9	14·5	14·3	13·9
Sp. Gew.	1·118	1·115	1·113	1·110	1·108	1·105	1·102	1·100	1·097
B	15·2	14·9	14·6	14·3	14·0	13·6	13·3	13·0	12·7
Sp. Gew.	1·108	1·105	1·103	1·100	1·097	1·094	1·092	1·090	1·087
B	14·0	13·6	13·4	13·0	12·7	12·3	12·1	11·9	11·5
Sp. Gew.	1·098	1·095	1·093	1·090	1·087	1·084	1·082	1·080	1·077
B	12·8	12·4	12·2	11·9	11·5	11·1	10·9	10·6	10·3
Sp. Gew.	1·088	1·085	1·083	1·080	1·077	1·074	1·072	1·070	1·067
B	11·6	11·3	11·0	10·6	10·3	9·9	9·6	9·4	9·0
Sp. Gew.	1·078	1·075	1·073	1·070	1·067	1·064	1·062	1·060	1·057
B	10·4	10·0	9·8	9·4	9·0	8·6	8·3	8·0	7·6
Sp. Gew.	1·068	1·065	1·063	1·060	1·057	1·054	1·052	1·050	1·048
B	9·1	8·7	8·4	8·0	7·6	7·3	7·0	6·7	6·4
Sp. Gew.	1·058	1·055	1·053	1·050	1·047	1·044	1·042	1·040	1·038
B	7·8	7·4	7·1	6·7	6·3	5·9	5·6	5·4	5·1
Sp. Gew.	1·048	1·045	1·043	1·040	1·037	1·034	1·032	1·030	1·028
B	6·4	6·0	5·8	5·4	5·0	4·6	4·4	4·1	3·9
Sp. Gew.	1·038	1·035	1·033	1·030	1·027	1·024	1·022	1·020	1·018
B	5·1	4·8	4·5	4·1	3·7	3·3	3·0	2·8	2·5
Sp. Gew.	1·028	1·025	1·023	1·020	1·017	1·014	1·012	1·010	1·008
B	3·9	3·4	3·2	2·7	2·4	2·0	1·7	1·4	1·2
Sp. Gew.	1·018	1·015	1·013	1·010	1·007	1·004	1·002	1·000	0·998
B	2·5	2·1	1·9	1·4	1·0	0·5	0·2	—	—

4. Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes. Uebersicht. Man kann prüfen mit Indigo, mit Eisenvitriol (bei Abwesenheit von Selen), mit Diphenylamin (ebenfalls nur bei Abwesenheit von Selen und von verschiedenen anderen weiter unten genannten Stoffen), mit Brucin (auch bei Anwesenheit von Selen), mit dem Griess'schen, von Ilosvay und Lunge verbesserten Reagens (Sulfanilsäure + Naphtylamin), mit Carbazol (intensive und bleibende grüne Färbung bei Spuren von Salpetersäure) und mit Metadiamidobenzol (gelbe Färbung mit Salpetrigsäure in verdünnter Lösung unter Bildung von Triamidoazobenzol).

Die von Krauch[1]) betonten Schwierigkeiten der Herstellung einer von Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen vollkommen freien conc. Schwefelsäure können nach den Erklärungen der maassgebenden Firmen C. Merck[2]) und H. Trommsdorff[3]) nunmehr als behoben angesehen werden.

[1]) „Prüfung der chem. Reagentien" 2. Aufl. S. 41.

[2]) Merck'scher Jahresbericht, Januar 1892 S. 74, wo es heisst: „Noch vor einigen Jahren kam eine chem. reine Schwefelsäure in den Handel, welche dieser Anforderung (d. h. nicht die geringste blaue Färbung mit Diphenylamin) nicht entsprochen hat. Seit neuerer Zeit ist der Fabrikant jedoch in der Lage, auch in genannter Hinsicht eine vollständig reine Säure zu garantiren. Mein acid. sulfuric. puriss. conc. pro analysi hält die Diphenylaminprobe vollkommen aus."

[3]) Siehe die Forderung von Trommsdorff in diesem Bande S. 196 bei „acid. sulfuric. puriss.": „Entspreche den Krauch'schen Prüfungsvorschriften und bestehe auch Diphenylamin- und Brucin-Probe auf Salpetersäure."

verschiedener Stärke auf andere Temperaturen. (Fortsetzung.)

45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	95°	100°
1·122	1·119	1·116	1·113	1·109	1·106						
15·7	15·3	15·0	14·6	14·1	13·8						
1·113	1·110	1·107	1·104	1·100	1·097						
14·6	14·3	13·9	13·5	13·0	12·7						
1·104	1·102	1·099	1·096	1·092	1·088						
13·5	13·3	12·9	12·6	12·1	11·6						
1·094	1·092	1·089	1·086	1·082	1·078						
12·3	12·1	11·8	11·4	10·9	10·4						
1·084	1·082	1·079	1·075	1·072	1·068						
11·1	10·9	10·5	10·0	9·6	9·1						
1·074	1·072	1·069	1·065	1·062	1·058						
9·9	9·6	9·3	8·7	8·3	7·8						
1·064	1·062	1·059	1·055	1·052	1·048						
8·6	8·3	7·9	7·4	7·0	6·4						
1·054	1·052	1·049	1·045	1·042	1·038						
7·3	7·0	6·6	6·0	5·6	5·1						
1·044	1·042	1·039	1·035	1·032	1·028						
5·9	5·6	5·3	4·8	4·4	3·9						
1·034	1·032	1·029	1·025	1·022	1·018						
4·6	4·4	4·0	3·4	3·0	2·5						
1·024	1·022	1·019	1·015	1·012	1·008						
3·3	3·0	2·6	2·1	1·7	1·2						
1·014	1·012	1·009	1·005	1·002	0·998						
2·0	1·7	1·3	0·7	0·2	—						
1·004	1·002	0·999	0·995	0·992	0·988						
0·5	0·2	—	—	—	—						
0·994	0·992	0·989	0·985	0·982	0·978						
—	—	—	—	—	—						

a) Indigoprobe*. 100 g Säure werden mit einem Tropfen einer mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnten Indigolösung versetzt und alsdann 100 ccm Wasser zugegeben; auch nach längerem Stehen darf (bei Acid. sulfuric. puriss.) keine Entfärbung eintreten.

Von gewöhnlicher Handelsschwefelsäure nimmt man einige Cubikcentimeter und prüft, ob dieselben einen Tropfen Indigolösung beim Erwärmen entfärben.

b) Eisenvitriol-Probe wird in bekannter Weise vorgenommen, wobei sich zugleich auch die Gegenwart von Selen (S. 277) zu erkennen giebt.

c) Diphenylamin-Probe. Krauch (l. c.) empfiehlt die genaueste Befolgung der Vorschriften von A. Wagner[1]), welche derselbe für die Prüfung von Trinkwasser mit diesen Worten angiebt: „In ein kleines Porzellanschälchen wird 1 ccm der auf Salpetersäure zu prüfenden Lösung (bezw. bei Untersuchung der Schwefelsäure 1 ccm reinstes, destillirtes Wasser) gegeben, dann fügt man einige Krystalle von Diphenylamin zu und giesst mit einem $^1/_2$ ccm fassenden Platinlöffel zwei solcher Löffel voll concentrirter Schwefelsäure ein. Durch das Eingiessen des ersten Löffels Schwefelsäure schmilzt zunächst das Diphenylamin und löst sich dann auf Zusatz des zweiten auf. Bei Spuren von Salpetersäure entsteht nach einiger Zeit blaue Färbung, welche bald in Gelb übergeht.

[1]) Z. anal. Ch. **1881,** 329.

d) Die Brucinprobe wird auf ähnliche Weise angestellt. Krauch (l. c.) hat nach diesen Methoden verschiedene Muster Schwefelsäure untersucht und dabei keine Färbung erhalten. Weicht man indessen nur wenig von der Vorschrift ab, so fällt das Resultat oft anders aus und A. Vogel[1]) giebt an, dass er noch keine für rein gekaufte Schwefelsäure erhalten habe, welche mit Brucin keine rosenrothe Färbung gäbe. (Wie schon oben erwähnt, liefern jetzt sowohl Merck als Trommsdorff reine concentrirte Schwefelsäure, welche die Brucin- und Diphenylaminprobe besteht.)

Sowohl die Diphenylamin- als die Brucinreaction zeigen nicht nur Salpetersäure, sondern auch Kaliumchlorat, Eisenoxydulsulfat in saurer Lösung, Molybdänsäure, Kaliumpermanganat u. A. an (vgl. Chem. Z. Rep. **1887**, 256).

e) Sulfanilsäure + α-Naphtylamin[2]). Ein bekannter Nachtheil des sonst so ausgezeichneten Griess'schen Reagens auf salpetrige Säure ist der Umstand, dass die Lösung des α-Naphtylamins, selbst bei Anwendung eines ganz weissen Salzes, nach kurzer Zeit sich dunkel färbt und das Reagens dadurch an Empfindlichkeit einbüsst. Auch tritt bei sehr verdünnten Lösungen, wie 1 : 1000 Millionen, die Reaction nur so langsam ein, dass man nicht ganz sicher sein kann, ob die salpetrige Säure nicht aus der Luft stammt. Durch Erwärmen kann man die Zeit bedeutend abkürzen, aber auch dann kann es noch 15 bis 20 Minuten dauern.

Ilosvay[3]) fand, dass die Anwendung von Essigsäure statt Schwefelsäure oder Salzsäure die Zeit der Reaction ausserordentlich abkürzt und zugleich die Farbe viel intensiver macht. Auch beseitigt er den Nachtheil der Dunkelfärbung des Naphtylamins dadurch, dass er etwas festes Naphtylamin mit Wasser kocht und nur die von dem Rückstande noch heiss abgegossene wässerige Lösung benutzt, und gründet darauf folgende Vorschrift. Man löse 1. 0,5 g Sulfanilsäure in 150 ccm verdünnter Essigsäure, 2. koche man 0,1 g festes Naphtylamin mit 20 ccm Wasser, giesse die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstand ab und versetze sie mit 150 ccm verdünnter Essigsäure. Man setze zu der auf salpetrige Säure zu prüfenden Lösung (etwa 20 ccm) einige ccm der Sulfanilsäurelösung, erwärme auf 70—80° und setze dann die Naphtylaminlösung zu. Bei einem Gehalte von 1 : 1000 Millionen salpetrige Säure tritt die Rothfärbung (Bildung des Azofarbstoffes) schon nach einer Minute ein; bei verhältnissmässig grossen Mengen von salpetriger Säure, etwa 1 : 1000, bekommt man nur eine gelbe Lösung, wenn man nicht eine concentrirtere Naphtylaminlösung anwendet.

---

[1]) N. Rep. Pharm. **24**, 356.
[2]) Lunge, Z. angew. Ch. **1889**, 666.
[3]) Bull. chim. [3] 2 S. 317.

Lunge (l. c.) giesst die nach Ilosvay's Angabe bereitete Lösungen von Sulfanilsäure und Naphtylamin gleich zusammen und hält sie als Reagens in einer gut verschlossenen Flasche vorräthig. Ausschluss des Lichtes bei Aufbewahrung der Mischung ist ganz unnöthig, dagegen Fernhalten von Luft wegen einer möglichen Verunreinigung durch salpetrige Säure natürlich wesentlich. Durch diese Vereinigung beider Reagentien zu einer einzigen Flüssigkeit wird eine Verunreinigung derselben mit salpetriger Säure aus der Luft gleich in der Flasche durch ihre eigene Röthung angezeigt. Eine solche geröthete Lösung ist sofort wieder brauchbar zu machen, wenn man sie mit Zinkstaub schüttelt und filtrirt.

5*. Reducirende (flüchtige und nicht flüchtige) Substanzen. 15 ccm Schwefelsäure werden mit 60 ccm Wasser versetzt; diese Flüssigkeit wird durch Zugabe eines Tropfens $^1/_{10}$ Normalchamäleon (1 ccm = 0,0056 Fe) deutlich roth gefärbt, welche Färbung einige Minuten vorhält. Nach Krauch findet sich im Handel öfters Säure, welche bei dieser Probe sofortige Entfärbung zeigt.

Wir wenden uns nunmehr zur Prüfung auf feste Verunreinigungen:

1*. Rückstand. 10 g hinterlassen beim Eindampfen und Glühen in der Platinschale keinen wägbaren Rückstand.

2*. Blei. Wird die Säure mit dem 5fachen Volumen starken Weingeistes vermischt, so tritt auch nach längerem Stehen keine Trübung ein. Bleihaltige Schwefelsäure kommt nicht selten im Handel vor.

3. Eisen[1]). Man kocht die Säure, wenn sie stickstofffrei ist, mit einem Tropfen Salpetersäure, verdünnt mit wenig Wasser, lässt erkalten und setzt Rhodankaliumlösung hinzu; eine entstehende rothe Färbung zeigt Eisen an. Behufs quantitativer Bestimmung desselben reducirt man 50—100 ccm Säure mit einem Stückchen reinen Zinks, lässt abkühlen und titrirt mit Chamäleon. (Man wird hierzu am besten etwa 1 g Kaliumpermanganat im Liter auflösen oder die auf S. 250 erwähnte Halbnormallösung zehnfach verdünnen, so dass sie pro Liter 1,5820 g Kaliumpermanganat enthält und pro Cubikcentimeter 0,0028 g Fe anzeigt.)

Venable[2]) empfiehlt zur Prüfung auf Spuren von Eisenoxydsalzen besonders in starken Säuren, die blaue Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man salpetersaures Kobaltoxydul mit starker Salzsäure versetzt. Spuren von Eisenoxydsalzen verändern die blaue Farbe dieser Flüssigkeit in grün, während Eisenoxydulsalze ohne Einfluss sind.

4*. Sonstige Metalle. 10 ccm Schwefelsäure werden mit Wasser verdünnt, mit Ammon im Ueberschusse, einigen Tropfen Schwefelammonium,

[1]) Lunge's Taschenbuch S. 118.

[2]) Z. anal. Ch. **1889**, 699 aus Journal of analytical chemistry **1**, 312.

und oxalsaurem Ammonium versetzt, wodurch keine grünliche Färbung und keine Trübung entsteht.

Die von Zinkblendröstöfen herrührende Schwefelsäure ist auf Zinksulfat zu prüfen, dessen Gegenwart in grösserer Menge die Anwendung der Schwefelsäure sehr beschränkt.

5. Arsen. Die Prüfung mittelst des Marsh'schen Apparates wird bei Gegenwart von schwefliger Säure, salpetriger und Salpetersäure unsicher. Man wendete desshalb früher allgemein die Reinsch'sche Probe an, wonach in die mit gleichen Maasstheilen Wasser und reiner Salzsäure verdünnte und gelinde erwärmte Schwefelsäure ein blankes Kupferblech eingetaucht wurde, welches sich bei Gegenwart von Arsen[1]) mit einem schiefergrauen Ueberzug von $Cu_5 As_2$ überzog. Gegenwärtig hat man diese Methoden durch zwei bessere ersetzt: die Stanniol- (resp. Zinn-) Methode und die Kramato-Methode.

α) Bei der Stanniol-Methode werden etwa 2 ccm Schwefelsäure mit dem halben Volumen Wasser verdünnt und die erkaltete Mischung mit einem gleichen Volumen reiner 25 procentiger Salzsäure versetzt. Alsdann wird ein thalergrosses Stück Stanniol (wie zum Einschlagen der Chokolade gebräuchlich) zusammengefaltet, stabförmig zusammengedrückt und in die Flüssigkeit hineingethan. Man erwärmt nun gelinde (auf 40 bis 45°) bis zur Gasentwickelung. Bei Abwesenheit von Arsen bleibt die Flüssigkeit farblos, bei Gegenwart desselben entsteht zunächst eine in Lösung befindliche braungelbe Arsenverbindung, worauf die Abscheidung derselben erfolgt. (Nitrate, Nitrite, Salpetersäure und Chlor scheinen in unbedeutenden Mengen die Reaction nicht zu verdecken.)

Fast noch besser ist es, bei Prüfung der Schwefelsäure auf Arsen statt des Stanniols granulirtes reines Zinn anzuwenden. Man verdünnt 2 ccm concentrirte Schwefelsäure mit dem gleichen Volumen Wasser, setzt ein Stückchen granulirtes Zinn hinzu und erhitzt gelinde bis zur kräftigen Gasentwickelung. Eine entstehende gelbe Färbung zeigt Arsen an.

β) Die Hager'sche Kramatomethode[2]). Wird ein Tropfen einer stark salzsauren Arsenlösung auf einem blanken (vorher mit feinem Sand abgeriebenen Messingblech über einer sehr niedrig brennenden Flamme (z. B. über dem Zuge einer Petroleumlampe) abgedampft und erhitzt[3]), so entsteht auf dem Messing ein dunkler Fleck von der Farbe des Kalium-

[1]) Ist das Arsen als Arsensäure vorhanden, so muss man längere Zeit erwärmen.

[2]) Pharm. Centr. **1884**, 265. Der Name der Methode leitet sich von *τὸ κρᾶμα*, das Messing ab.

[3]) Die Erhitzung muss zuerst eine sehr gelinde, dann darf sie stärker sein, jedoch nicht so stark, dass etwa Ammoniak-Salze hierdurch verdampft werden könnten.

permanganats, bei starker Verdünnung ein röthlicher Fleck und bei sehr starker Verdünnung eine dunkle, liniendicke Einfassung eines schwachfarbigen oder blassgrauen Fleckes.

Um diese Reaction für unseren Fall anzuwenden, muss die Schwefelsäure zuvor völlig an Basen gebunden werden, da die freie concentrirte Säure an und für sich einen dunklen Fleck auf Messing giebt. Aus gleichen oder ähnlichen Gründen dürfen keine freie Salpetersäure, keine Nitrate und kein freies Ammoniak vorhanden sein. Etwa vorhandene Arsensäure wird zuvor (mittelst Oxalsäure) reducirt.

Man prüft die Schwefelsäure nach dieser Methode wie folgt. In eine ca. 6 cm weite porzellanene Kasserole giebt man genau 20 Tropfen der concentrirten Schwefelsäure und 40 Tropfen Wasser. Dann versetzt man mit 1,6 g Natriumbicarbonat in feiner Pulverform und erwärmt auch wohl, wenn nach dem Umrühren innerhalb 5 Minuten noch kleine Theile des Bicarbonates vorhanden sein sollten. Nun fügt man noch 10 Tropfen Ammoniak und ca. 2 g Ammoniumoxalat hinzu, um die Schwefelsäure völlig an Basen zu binden. Schliesslich wird noch mit 30—40 Tropfen Salzsäure stark sauer gemacht.

Giebt man einen Tropfen dieser Flüssigkeit auf ein (vorher mit nassem, feinem Sande blank geriebenes und getrocknetes) Messingblech und erwärmt wie oben angegeben, so tritt nach dem Abwaschen des Salzfleckes ein je nach der Menge des vorhandenen Arsens grau bis roth oder selbst schwarz gefärbter Fleck hervor.

Krauch schreibt für Acid. sulfuric. puriss. folgende Prüfung im Marsh'schen Apparat vor, welche nach seiner Erfahrung die genannte Säure fast allgemein aushält. In die ca. 200 ccm fassende Entwickelungsflasche eines Marsh'schen Apparates werden 20 g absolut arsenfreies Zink und die Schwefelsäure, nachdem sie vorher mit 3 Theilen Wasser verdünnt ist, gegeben, alsdann der Apparat in üblicher Weise in Gang gesetzt. Es zeigt sich nach $^1/_2$stündiger Gasentwickelung kein Arsenspiegel.

Ein wenn auch nicht vollständig genaues, aber verhältnissmässig schnell ausführbares Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Arsens ist nach M. Liebig[1]) das von Böckmann[2]) für die Ermittelung des Arsengehaltes der Pyrite früher empfohlene. Man verdünnt die Säure mit dem gleichen Volumen Wasser, leitet einige Zeit Schwefeldioxyd hindurch, um Arsensäure zu reduciren, vertreibt den Ueberschuss der schwefligen Säure durch Kohlensäure und fällt unter mässigem Erwärmen durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff das Arsen nebst den übrigen aus sauren Lösungen fällbaren Metallen aus. Vor dem Filtriren durch

[1]) Post's chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I, S. 720.

[2]) Böckmann's chem.-techn. Untersuchungs-Methoden, 2. Aufl. I, S. 136.

ein gewogenes (oder mit einem genau gleich schweren tarirtes) Filter vertreibt man den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure in die kalte Flüssigkeit. Man wäscht auf dem Filter mit heissem Wasser (anfänglich unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure) aus, bis beim Verdunsten des Waschwassers auf Platinblech kein Rückstand hinterbleibt; dann trocknet man und wägt. Nach dem Wägen befeuchtet man den aus Schwefelarsen und Antimonsulfid bestehenden Niederschlag mit kaltem Wasser und wäscht, wenn das Filter wieder völlig feucht geworden ist, mit verdünntem Ammoniak wiederholt aus. Der auf dem Filter bleibende Rückstand — Schwefel und Antimonsulfid — wird mit heissem Wasser ausgewaschen und wie oben getrocknet. Die Differenz beider Wägungen giebt den Gehalt an Schwefelarsen bezw. Arsen (genügend genau für technische Bestimmungen) an.

Ein grösserer Arsengehalt der gewöhnlichen Handels-Schwefelsäure ist selbstverständlich für ihre allgemeinere Anwendung ein schweres Hinderniss. Wenn von arsenhaltigen Kiesen bereitet, kann die Handels-Schwefelsäure bis zu 0,1 Proc. Arsenik enthalten[1]), ja es wurde in einzelnen Fällen, wie bei von belgischen Zinkblendröstöfen herrührender Schwefelsäure bis zu 0,4 Proc. Arsen (auf 66. Säure berechnet) constatirt[2]). Auf den hohen Arsengehalt in den rohen Säuren machte neuerdings G. Buchner[3]) aufmerksam. Eine Bestimmung der arsenigen Säure in der rohen englischen Schwefelsäure ergab für 100 kg Säure = 131 g As_2O_3. Hiermit enthielt ein Ballon Schwefelsäure (120 kg) allein schon die nicht unbeträchtliche Menge von 157 g arseniger Säure. Eine Bestimmung der arsenigen Säure in der rohen Salzsäure des Handels ergab pro 100 kg Salzsäure die grosse Menge von 592 g As_2O_3. Buchner bemerkt hierzu: „Es ist zu bedenken, dass bei diesem hohen Arsengehalte die Schwefelsäure schon in 50 g, die Salzsäure jedoch schon in 10 g eine tödtliche Menge arseniger Säure enthält. Abgesehen davon, macht sich der hohe Arsengehalt dieser Säuren bei vielen industriellen und gewerblichen Arbeiten, ich erwähne z. B. nur das Verzinnen von Eisenblech, äusserst lästig geltend. Es wäre ein Verdienst der Grossindustrie, wenn dieselbe Mittel und Wege fände, diesen gegenwärtig so hohen Arsengehalt der rohen Säure auf eine kleinere Menge herabzubringen, ohne das Product wesentlich zu vertheuern."

Von industrieller ungenannter Seite[4]) ist aber die allgemein zutreffende Richtigkeit dieser Angaben über den Arsengehalt roher Säuren entschieden bestritten worden. Dieser Gewährsmann theilt folgende aus

[1]) Chem. Z. **1889,** 904.
[2]) ibidem.
[3]) Chem. Z. **1891,** 13.
[4]) Chem. Z. **1891,** 43.

dem Laboratoriumsjournal beliebig herausgegriffene Zahlen pro 100 kg Schwefelsäure mit: 1·3, 4·4, 2·3, 0·8, 0·8, 1·2, 1·3, 1·0, 1·4, 0·8, 1·9, 0·8 g Arsen.

6. Selen. Es wurde schon früher (S. 270) erwähnt, dass bei Gegenwart von Selen nach Lunge weder die Lunge'sche Eisenvitriol-Prüfung der Kammersäure (S. 248), noch die Prüfung der Schwefelsäure mit Diphenylamin, sondern lediglich die Brucin-Probe zulässig ist.

Einen Selengehalt der Säure erkennt man durch die Eisenvitriol-Reaction. Ein durch Selen bewirkter Ring verschwindet beim Erwärmen nicht, sondern wird dadurch, oder auch schon bei längerem Stehen, dunkler, und bald ist die Flüssigkeit mit rothem, reducirtem Selen erfüllt. Die Selenreaction fällt besonders schön aus, wenn man Eisenchlorür statt Ferrosulfat anwendet, wobei das in der grünen Lösung fein vertheilte rothe Selen die Täuschung einer Fluorescenz hervorbringt.

Krauch[1]) prüft auf Selen wie folgt. Werden 2 ccm Schwefelsäure mit 2 ccm Salzsäure, worin ein Körnchen Natriumsulfit gelöst worden ist, überschichtet, so darf weder eine röthliche Zwischenzone, noch beim Erwärmen eine roth gefärbte Ausscheidung entstehen.

7. Thallium weist man mittelst des Spectralapparates nach.

8*. Ammon. 2 g Säure werden mit ca. 30 ccm Wasser verdünnt, mit einer Lösung von 3—4 g Kali caustic. puriss. übersättigt und mit 10 bis 15 Tropfen Nessler's Reagens versetzt; es darf keine deutlich gelbe und auch keine braunrothe Färbung eintreten.

Krauch constatirte bei dieser Prüfung noch deutliche gelbe Färbung und Trübung bei Zusatz von 1 mg NH_3 zu 100 g conc. Schwefelsäure. Gintl fand in einer Acid. sulfuric. puriss. 5 Proc. Ammon.

Rauchende Schwefelsäure und Anhydrid.

Die rauchende Schwefelsäure ist eine öldicke Flüssigkeit („oleum"), welche an der Luft raucht. Absolute Klarheit und Farblosigkeit sind nicht immer vorhanden. Neuerdings findet sich auch „festes Vitriol" im Handel.

Die rauchende Schwefelsäure wird in der Regel nach dem Procentgehalt des in ihr enthaltenen Anhydrids verkauft. Anwendung findet sie hauptsächlich in der Farbenindustrie, sodann zu Stickstoff-Bestimmungen nach Kjeldahl (im Gemisch mit einer Schwefelsäure 2 : 3) und bei der Gasanalyse. Einen Ersatz der rauchenden Schwefelsäure für farbentechnische Zwecke haben Kalle & Co. in Biebrich[2]), da die Anwendung derselben zur Herstellung des Säurefuchsins der Badischen Anilin- und Soda-

[1]) Prüfung der chem. Reagentien, 2. Aufl., S. 42.

[2]) D.R.P. 19721 vom 30. Nov. 1881; Heumann, Anilinfarben S. 233.

fabrik patentirt ist, in einem Gemisch von 2 Th. englischer, möglichst dem reinen Hydrat entsprechender Säure und 1 Th. Metaphosphorsäure gefunden.

Das spec. Gewicht der Acid. sulfur. fum. des Handels liegt nach Krauch gewöhnlich zwischen 1,85 und 1,95. Als Verunreinigungen sind besonders Natriumsulfat (zur Erhöhung des spec. Gewichtes oft absichtlich zugesetzt), Salpetersäure, schweflige Säure (vgl. Bd. II S. 78) und Blei fast immer vorhanden. Ausserdem können selbstverständlich alle anderen Verunreinigungen der gewöhnlichen Schwefelsäure sich vorfinden.

Die Prüfung auf Salpetersäure kann nicht nach den für Acid. sulfuric. puriss. gültigen Vorschriften geschehen, sondern hat nach der Krauch'schen Vorschrift (S. 196) zu erfolgen. Einen Gehalt an Ammoniak fand Garnier[1]) und verwendet er desshalb für seine Zwecke eine durch Lösen von 1 Th. Schwefelsäureanhydrid in 3 Th. englischer Schwefelsäure erhaltene Säure.

Die Acid. sulfuric. crystallisat. s. anhydr. (SO_3) enthält nach Hager 80—90 Proc. Anhydrid und 10—20 Proc. Monohydrat. Aus England kommt nach Krauch[2]) in 50 kg fassenden eisernen Trommeln eine anhydrische Schwefelsäure, welche ca. 50 Proc. Anhydrid enthält, in den Handel.

Die Analyse von rauchender Schwefelsäure oder Anhydrid wird nach Clar und Gaier[3]), Dr. Winkler (Höchst) und Lunge[4]) folgendermaassen ausgeführt.

Das Oleum wird abgewogen in gewogenen, dünnwandigen Kugelröhren von ca. 20 mm Durchmesser, die nach beiden Seiten in lange, capillare Spitzen auslaufen. Man saugt 3—5 g des eben geschmolzenen, vollkommen homogenen Oleums in eine solche Kugelröhre, welche davon nicht ganz zur Hälfte gefüllt sein soll. Das Ansaugen geschieht am bequemsten mit Hülfe einer gewöhnlichen enghalsigen Flasche, welche mit einem Kautschukstopfen verschlossen ist, durch welchen ein dichtschliessender Glashahn geht, über dessen freies Ende ein Kautschukschlauch gezogen ist. Man stellt in der Flasche durch Aussaugen mit dem Munde ein partielles Vacuum her, schliesst den Hahn, schiebt den Kautschukschlauch über eines der capillaren Enden der Wiegekugel und lässt nun durch Oeffnen des Hahnes beliebig viel Oleum in letztere treten.

Nach dem Reinigen schmilzt man eines der capillaren Enden zu (Verdampfen von SO_3 oder Anziehung von Feuchtigkeit durch das andere

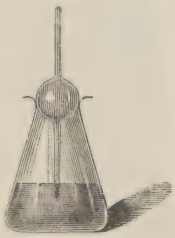
---

[1]) Chem. Z. Rep. **1887**, 148.
[2]) Prüfung der chem. Reagentien, 2. Aufl., S. 47.
[3]) Chem. Ind. **4**, 251.
[4]) Taschenbuch **1883**, 119.

Capillarröhrchen findet während des Abwägens nicht in merklichem Maasse statt), und wägt, am besten auf einem Platintiegelchen, das zwei Einschnitte hat, in welchen die Enden der Kugelröhre lagern; bei zufälligem Zerbrechen der Kugel ergiesst sich dann die Säure in den Tiegel, statt auf die Wage.

Hierauf wird das Kugelrohr mit dem offenen Ende nach unten in einen kleinen Erlenmeyer'schen Kolben (Fig. 50) gesteckt, dessen Hals durch die Kugel gerade verschlossen wird und in welchem genügend Wasser vorhanden ist, damit die Spitze des Rohres ziemlich tief eintaucht. Ein Verlust durch Verdampfen von SO_3 beim Zusammentreten des Oleums mit Wasser ist hierdurch ausgeschlossen. Man bricht nun die obere Spitze ab, spült nach völligem Auslaufen des Oleums die Röhre durch Auftropfen von Wasser in das obere Capillarrohr nach und spült schliesslich die ganze Kugelröhre durch Ansaugen von Wasser gut aus. Die Flüssigkeit wird auf 500 ccm gebracht und je 50 ccm zur Titrirung verwendet. Diese erfolgt mit $^1/_5$ Normal-Natronlauge (1 ccm = 0,008 g SO_3) und Lackmus oder besser Methylorange als Indicator. Von der gefundenen Acidität wird die von SO_2 herrührende und durch Titriren einer anderen Probe mit Jodlösung ermittelte abgezogen.

Fig. 50.



Clar und Gaier[1]) wägen das Anhydrid (Oleum) in 58 mm hohen und 17 mm weiten Glasfläschchen (Fig. 51) ab, welche einen hohen, eingeschliffenen, oben kugelförmig erweiterten Stöpsel tragen, der an seiner obersten Spitze eine kleine, durch ein Glaspfröpfchen zu verschliessende Oeffnung hat. Das Innere dieses Stöpsels wird mit Glaswolle ausgefüllt und letztere etwas befeuchtet. Man bringt in dieses Fläschchen 2—3 g des geschmolzenen Anhydrids oder der rauchenden Säure, setzt schnell den Stopfen auf, wägt, beschwert den Kopf des Stopfens durch Umlegen eines starken Platindrahtes um dessen Einschnürung und lässt nun das Fläschchen in umgekehrter Stellung, also mit nach unten gerichteter Mündung in einen geneigt gehaltenen Kolben von ungefähr 2 l Inhalt gleiten, welcher etwa 500 ccm Wasser von 50—60° enthält, worauf man den wieder aufrecht gestellten Kolben sofort mit einem Uhrglase bedeckt. Um einem möglichen Herausfallen des Stopfens vorzubeugen, kann man denselben mit dünnem Platindraht vorher an den Flaschenhals festbinden.

Bei passender Beschwerung nimmt das Fläschchen mit nach unten gerichtetem Kopfe eine schräge Lage im Wasser an, was für den Verlauf der nachfolgenden Reaction am günstigsten ist. Anfänglich entweicht ein Theil der durch die Wärme des Wassers ausgedehnten Luft aus dem

[1]) Chem. Ind. **4**, 251; Winkler's Maassanalyse, Freiberg **1883**, S. 46.

Fläschchen, später dringt Wasser in dasselbe ein und bewirkt ohne besonders heftige Reaction die Verdünnung seines Inhaltes. Durch Abkühlen des Kolbens von aussen lässt sich die Procedur beschleunigen; Schütteln, überhaupt jede heftige Bewegung, ist zu vermeiden. Zuletzt wird das Fläschchen aussen und innen mit Wasser abgespült, die Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 1 l verdünnt und je 100 ccm derselben mit $^1/_5$ Normal-Natron und Methylorange als Indicator titrirt.

Sehr bequem zum Aufsaugen der rauchenden Schwefelsäure oder des geschmolzenen Anhydrids ist die von Cl. Winkler[1]) empfohlene gläserne Hahnröhre (Fig. 52). Die conische Verjüngung des zur Capillare ausgezogenen längeren Rohrendes muss eine recht gleichmässige, der Schluss des Hahnes, welcher nicht gefettet werden darf, ein ganz dichter sein. Der längere Theil der Röhre wird durch Ansaugen bis zur Hälfte, höchstens bis zu zwei Drittel mit der zu untersuchenden Säure gefüllt, der Hahn hierauf geschlossen und die Röhre mit der Spitze nach oben gekehrt, so dass ihr Inhalt nach dem Hahnschlüssel hinfliesst. Hierauf nimmt man die Säuberung der Spitze durch sorgfältiges Abwischen mit Papier vor und wägt die Röhre in horizontaler Lage. Eine Veränderung des Gewichts während des Wägens steht durchaus nicht zu befürchten.

Fig. 51.

Fig. 52.

Man stellt nun die Röhre mit der Spitze nach unten in ein Becherglas, auf dessen Boden sich etwas Wasser befindet und bewirkt den Ausfluss der Säure höchst allmählich, am besten unter Regulirung durch einen aufgesetzten Schraubenquetschhahn. Gilt es, sehr hochgradige Säure oder reines Anhydrid (welches sich lange flüssig hält) zu verdünnen, so lässt man den Röhreninhalt in eine Schicht grob gestossenen, krystallisirten und völlig neutralen Glaubersalzes ausfliessen, wobei dessen Krystallwassergehalt die Verdünnung ruhig und gefahrlos bewirkt. Zuletzt spritzt man in die Hahnröhre von oben einen Tropfen Wasser, lässt kurze Zeit stehen und kann nun das Ausspülen der Röhre vornehmen. Das Glaubersalz wird in Wasser gelöst, die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen gebracht und ein mit der Pipette herausgehobener Theil titrirt.

---

[1]) Winkler's Maassanalyse, Freiberg **1883**, S. 45; Lunge's Taschenbuch S. 120.

Tabelle über Dichtigkeit und Gehalt der rauchenden Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen, von Cl. Winkler.

Dichtigkeit bei					Gehalt an SO_3 Procent
15°	20°	25°	30°	35°	
1·8417	1·8371	1·8323	1·8287	1·8240	76·67
1·8427	1·8378	1·8333	1·8295	1·8249	77·49
1·8428	1·8388	1·8351	1·8302	1·8255	78·34
1·8437	1·8390	1·8346	1·8300	1·8257	79·04
1·8427	1·8386	1·8351	1·8297	1·8250	79·99
1·8420	1·8372	1·8326	1·8281	1·8234	80·46
1·8398	1·8350	1·8305	1·8263	1·8218	80·94
1·8446	1·8400	1·8353	1·8307	1·8262	81·37
1·8509	1·8466	1·8418	1·8371	1·8324	81·91
1·8571	1·8522	1·8476	1·8432	1·8385	82·17
1·8697	1·8647	1·8595	1·8545	1·8498	82·94
1·8790	1·8742	1·8687	1·8640	1·8592	83·25
1·8875	1·8823	1·8767	1·8713	1·8661	83·84
1·8942	1·8888	1·8833	1·8775	1·8722	84·12
1·8990	1·8940	1·8890	1·8830	1·8772	84·33
1·9034	1·8984	1·8930	1·8874	1·8820	84·67
1·9072	1·9021	1·8950	1·8900	1·8845	84·82
1·9095	1·9042	1·8986	1·8932	1·8866	84·99
1·9121	1·9053	1·8993	1·8948	1·8892	85·14
1·9250	1·9193	1·9135	1·9082	1·9023	85·54
1·9290	1·9236	1·9183	1·9129	1·9073	85·68
1·9368	1·9310	1·9250	1·9187	1·9122	85·88
1·9447	1·9392	1·9334	1·9279	1·9222	86·51
1·9520	1·9465	1·9402	1·9338	1·9278	86·72
1·9584	1·9528	1·9466	1·9406	1·9340	87·03
1·9632	1·9573	1·9518	1·9457	1·9398	87·46
kryst.	kryst.	1·9740	1·9666	1·9740	88·00

Vorstehend liessen wir zunächst eine von Cl. Winkler[1]) entworfene Tabelle folgen, welche nur zur Benutzung bei der Betriebsführung und nicht für Handelszwecke bestimmt ist, wie denn überhaupt die Angabe des specifischen Gewichtes durchaus nicht immer Gewährleistung für den Gehalt der rauchenden Schwefelsäure giebt und z. B. bei den Concentrationsgraden, die zwischen Säure von 66° und Monohydrat liegen, vollkommen im Stiche lässt (vgl. auch Winkler's Tabelle Bd. II S. 78).

Schliesslich sei nachstehend noch eine Tabelle von Prof. Gnehm[2]) mitgetheilt (s. S. 282).

Setlik[3]) giebt eine einfache und rasch ausführbare Bestimmung der rauchenden Schwefelsäure an, welche für technische Zwecke hinreichend genau ist. Sie stützt sich auf die bekannte Eigenschaft der rauchenden

[1]) Winkler's Maassanalyse, Freiberg **1883**, S. 93.

[2]) Post's chem.-techn. Analyse 2. Aufl. I, S. 729.

[3]) Chem. Z. **1889**, 1670.

Ueber den Gehalt der rauchenden Schwefelsäure an Trioxyd.

Durch Titriren gefunden	Das Oleum enthält %		Durch Titriren gefunden	Das Oleum enthält %		Durch Titriren gefunden	Das Oleum enthält %		Durch Titriren gefunden	Das Oleum enthält %	
SO_3	SO_4H_2	SO_3	SO_3	SO_4H_2	SO_3	SO_3	SO_4H_2	SO_3	SO_3	SO_4H_2	SO_3
81·6326	100	0	86·2244	75	25	90·8163	50	50	95·4081	25	75
81·8163	99	1	86·4081	74	26	91·0000	49	51	95·5918	24	76
82·0000	98	2	86·5918	73	27	91·1836	48	52	95·7755	23	77
82·1836	97	3	86·7755	72	28	91·3673	47	53	95·9591	22	78
82·3674	96	4	86·9591	71	29	91·5510	46	54	96·1428	21	79
82·5510	95	5	87·1428	70	30	91·7346	45	55	96·3265	20	80
82·7346	94	6	87·3265	69	31	91·9183	44	56	96·5102	19	81
82·9183	93	7	87·5102	68	32	92·1020	43	57	96·6938	18	82
83·1020	92	8	87·6938	67	33	92·2857	42	58	96·8775	17	83
83·2857	91	9	87·8775	66	34	92·4693	41	59	97·0612	16	84
83·4693	90	10	88·0612	65	35	92·6530	40	60	97·2448	15	85
83·6530	89	11	88·2448	64	36	92·8367	39	61	97·4285	14	86
83·8367	88	12	88·4285	63	37	93·0204	38	62	97·6122	13	87
84·0204	87	13	88·6122	62	38	93·2040	37	63	97·7959	12	88
84·2040	86	14	88·7959	61	39	93·3877	36	64	97·9795	11	89
84·3877	85	15	88·9795	60	40	93·5714	35	65	98·1632	10	90
84·5714	84	16	89·1632	59	41	93·7551	34	66	98·3469	9	91
84·7551	83	17	89·3469	58	42	93·9387	33	67	98·5306	8	92
84·9387	82	18	89·5306	57	43	94·1224	32	68	98·7142	7	93
85·1224	81	19	89·7142	56	44	94·3061	31	69	98·8979	6	94
85·3061	80	20	89·8979	55	45	94·4897	30	70	99·0816	5	95
85·4897	79	21	90·0816	54	46	94·6734	29	71	99·2653	4	96
85·6734	78	22	90·2653	53	47	94·8571	28	72	99·4489	3	97
85·8571	77	23	90·4489	52	48	95·0408	27	73	99·6326	2	98
86·0408	76	24	90·6326	51	49	95·2244	26	74	99·8163	1	99

Schwefelsäure, an der Luft zu rauchen, bis alles SO_3 in Schwefelsäuremonohydrat verwandelt ist. Die Analyse wird wie folgt ausgeführt. Man wiegt wenigstens 50 g (um die Rechnung abzukürzen am besten 100 g) von dem betreffenden Muster auf einer gewöhnlichen Wage (Empfindlichkeit 0,1 g) in einem langhalsigen, 130—200 ccm fassenden Kolben und lässt destillirtes Wasser aus einer gut ausgezogenen, in $^1/_{10}$ ccm getheilten Handbürette langsam tropfenweise zufliessen. Da die Reaction immerhin sehr heftig ist, so muss man für gute Kühlung des Kolbens sorgen. Zu Anfang zischt der in's Oleum gefallene Tropfen sehr stark und bildet dicke Nebel; nach und nach wird die Reaction ruhiger und die Nebel geringer. Gegen Ende der Reaction muss man, um gut beobachten zu können, nach Zusatz eines jeden Tropfens so lange schütteln, bis der Rauch von der Schwefelsäure vollständig absorbirt ist. Wenn sich an der Oberfläche der Säure gar kein Rauch mehr bildet, und ein in die Mitte gefallener Tropfen sich ruhig auflöst, so ist die Operation beendet.

Das Berechnen der Analyse ist sehr einfach: 9 ccm H_2O sättigten 40 SO_3, also 100 ccm H_2O entsprechen 444 SO_3. Hat man beispielsweise 100 g Oleum genommen und 6 ccm Wasser verbraucht, so enthält das

Muster 26,64 Proc. freies SO_3. Man kann sich leicht eine Tafel herstellen, die gleich den Gehalt an SO_3 angiebt:

Verbrauchte ccm Wasser für 100 g Muster.	freies SO_3.	Verbrauchte ccm Wasser für 100 g Muster.	freies SO_3.
0,1	0,444	1,1	4,882
0,2	0,888	1,2	5,332
0,3	1,333	1,3	5,777
0,4	1,776	1,4	6,221
0,5	2,222	1,5	6,666
0,6	2,664	1,6	7,104
0,7	3,110	1,7	7,544
0,8	3,552	1,8	7,996
0,9	3,996	1,9	8,440
1,0	4,444	2,0	8,888

Es ist gut, vor der Analyse die Stärke des Oleums ungefähr zu kennen, da ein über 35 Proc. SO_3 enthaltendes Oleum der heftigen Reaction wegen nicht gut direct titrirt werden kann. Zweckmässiger verdünnt man das Muster durch Zusatz von Schwefelsäuremonohydrat zuerst auf 30—35 Proc. Natürlich muss das Monohydrat sorgfältig bereitet sein und in gut schliessenden Flaschen aufbewahrt werden. Nach beschriebener Methode kann auch von Nichtchemikern gearbeitet werden, und empfiehlt sich dieselbe zur Fabrikationscontrole. Bei ein wenig Uebung ist sie schnell auszuführen und bleibt hinsichtlich Genauigkeit nicht hinter der Titration mit Normallauge zurück, besonders dann, wenn das Oleum durch schweflige oder arsenige Säure, Eisensulfat oder andere Körper verunreinigt ist. Ein ganz ähnliches, aber nicht publicirtes Verfahren ist bereits von Wolters, früherem Chemiker in Barmen-Elberfeld, angewandt worden. Derselbe benutzte zuerst Wasser zur Oleumbestimmung, ermittelte aber die gebrauchte Wassermenge durch Wägen, was eine analytische Wage unentbehrlich macht. Auch arbeitete er nur mit etwa 20 g Muster, wodurch sich jeder Fehler vergrösserte. Die beschriebene Modification dürfte auch desshalb praktischer sein, weil man nach ihr die stärksten Oleumsorten bestimmen kann.

Es erübrigt nur noch, einige Beleganalysen anzuführen:

Titration mit Normalnatronlauge.		Titration mit Wasser.	
Direct gefunden.	SO_3 abgerechnet.	Direct gefunden.	SO_3 abgerechnet.
26,8	26,2	26,4	26,1
41,9	41,24	41,0	41,6
10,0	9,5	9,3	9,1
62,5	—	61,9	—

II. Sulfat- und Salzsäure-Fabrikation.

Von

Dr. Böckmann.

A. Salzsoolen und Salinenbetrieb.

Die Salzsoolen werden sowohl am Orte ihrer Gewinnung (Bohrlöcher u. s. w.) als ihrer technischen Verwerthung (Salinen, Ammoniaksodafabrikation etc.) einer regelmässigen Controle mittelst Aräometer (oder Densimeter) unterworfen. Selbstverständlich hat man (auch im technischen Betriebe) genau auf Normaltemperatur zu achten und sich von der Genauigkeit der angewendeten Aräometer zu überzeugen. (Ueber die Prüfung der Aräometer auf Richtigkeit und über die häufige Fehlerhaftigkeit der im Handel sich findenden (namentlich billigeren) Aräometer siehe S. 177.)

In den Salinen wendet man öfters besondere Aräometer an, die ein directes Ablesen der „Löthigkeit“ oder „Pfündigkeit“ gestatten. Mit „Löthigkeit“ („Procentigkeit“) bezeichnet man die Gewichtstheile Rohsalz, welche in 100 Gewichtstheilen Salzsoole enthalten sind, unter „Pfündigkeit“ versteht man die Pfunde Rohsalz, unter „Wasserpfündigkeit“ die Pfunde Wasser, welche in einem Cubikfuss Soole enthalten sind, während „Grädigkeit“ die Gewichtstheile Wasser angiebt, in welchen je ein Gewichtstheil Rohsalz gelöst ist.

Gesättigte Kochsalzlösung siedet bei 109,4° und enthält bei dieser Temperatur zwischen 29,4 und 29,5 Proc. Kochsalz.

Ueber die Beziehungen zwischen specifischem Gewicht der Salzlösungen und ihrem Salzgehalt, über Gefrier- und Siedepunkte von Salzlösungen und über die chemische Zusammensetzung von Salzsoolen siehe die Tabellen im 3. Band dieses Werkes.

Schwächere und unreinere Soolen werden durch Gradirwerke u. dgl. von ihren Unreinigkeiten (Eisenoxyd, Calciumcarbonat, Calciumsulfat etc.) zum Theile befreit („Dornenstein“) und dabei gleichzeitig concentrirt, stärkere Soolen werden häufig vor dem Verdampfen in den Salinen durch Zusatz von Kalkmilch gereinigt, wenn sie organische Substanzen oder Magnesiumsulfat in erheblicheren Mengen enthalten. Soolen, welche durch organische Substanzen verunreinigt sind, färben sich bei der Verdampfung

immer stärker gelb, und es tritt ein Zeitpunkt ein, bei welchem sich auch das Kochsalz gelb gefärbt ausscheidet und dann zu geringerem Preise verkauft werden muss[1]). Soolen mit viel fremden Salzen geben viel Mutterlauge, für welche oft schwierig Verwendung zu finden ist. Soole, welche bei der Behandlung mit Kalkmilch überschüssigen Kalk in Lösung aufgenommen hat, muss vor dem Verdampfen an der Luft stehen gelassen werden zur Abscheidung des Kalkes als Calciumcarbonat, weil das sich sonst beim Verdampfen bildende Kalkhäutchen nicht nur die Verdampfung des Wassers, sondern auch die Bildung von grobkörnigem Salze hindern würde.

Die Soolen, welche in gesättigtem Zustande aus den Bohrlöchern gepumpt werden, geben bei der Verdampfung ohne Weiteres ein genügend reines Salz, während die meisten gradirten Soolen, die viel weniger rein und niemals vollständig gesättigt sind, zuerst eine erhebliche Menge von Schlamm (hauptsächlich Calcium- und Natriumsulfat) und von schmutzig braunem Schaum (organischer Substanz) abscheiden. Um die Verunreinigung des Salzes mit diesen Substanzen zu verhindern, theilt man in dem genannten Falle den Verdampfungsprocess in zwei Operationen: das „Stören“ und „Soggen“. Unter „Stören“ versteht man die Verdampfung der Soole bis zur Sättigung in Siedehitze, wobei der sich ausscheidende Schaum und Schlamm entfernt werden; mit dem Ausdruck „Soggen“ dagegen bezeichnet man die fortgesetzte Verdampfung der gesättigten Soole zur Abscheidung des Kochsalzes.

Von der Art der Verdampfung in den Soggpfannen hängt es ab, in welcher Form sich das Salz ausscheidet.

Bei der Versiedung bildet es ein feines krystallinisches Pulver, bei der Verdunstung dagegen hohle vierseitige Pyramiden mit treppenförmigen Wänden, welche aus einzelnen Würfeln zusammengesetzt sind. Die Krystalle werden um so grösser, je niedriger die Verdunstungstemperatur, d. h. also je länger gleichzeitig die Verdunstungsdauer ist. Die Verdunstungstemperatur muss desshalb in den einzelnen Soggpfannen mittelst Thermometer[2]) controlirt und hiernach das Feuer regulirt werden. Das ausgesoggte Kochsalz kommt zunächst auf die an den Pfannen befindlichen Abtropfbühnen und von da entweder in Trockenräume oder direct in's Magazin. Man bezeichnet im technischen Betriebe die einzelnen fein-, mittelgrob- und grobkörnigen fabricirten Kochsalzsorten nach der Stundendauer des Soggens. Bei der Analyse eines Kochsalzes wird der Chemiker zweckmässig stets die äussere Beschaffenheit desselben (ob fein-, mittelfein-, grob-, sehr grob-

[1]) Vergl. Schwarzenberg „Producte aus unorganischen Materialien“ (aus Bolley-Birnbaum's Handbuch der chem. Technologie) S. 127.

[2]) Nach Schwarzenberg (l. c. S. 135) wechselt die Temperatur der Sogg-Pfannen bei Darstellung von grobkörnigem Salz zwischen 60 und 90°.

körnig) angeben, da der Techniker hieraus die Art des Soggens sofort erkennt. Das Salz mit feinstem Korn und kürzester Soggdauer giebt das Tafelsalz, das mittelfeine Salz dient als Küchensalz, das grobkörnige wird mit Vorliebe für technische Zwecke (siehe weiter unten unter „Kochsalz und Steinsalz"), das sehr grobkörnige zum Einpöckeln u. dgl. benutzt.

Zeitweise hat man aus den Pfannen die angereicherte, das ausgefallene Salz nach und nach verunreinigende Mutterlauge abzulassen und den Pfannenstein zu entfernen. Die beim „Stören" auf dem Pfannenboden sich bildende (neben Kochsalz aus viel Calciumsulfat und in der Regel auch aus Natriumsulfat bestehende) feste, harte Kruste heisst „Hungerstein", während man mit dem Namen „Pfannenstein" oder „Salzstein" die an Kochsalz weit reichere Kruste bezeichnet, welche sich beim Soggen aufbrennt. Wird in derselben Pfanne gestört und gesoggt, so bilden sich abwechselnde Lagen von Hungerstein und von Pfannenstein[1]). Ein „Werk" heisst eine Verdampfungsoperation, vom Einfüllen der Soole in die Pfanne bis zum vollendeten Aussoggen[2]).

Analyse der Salzsoolen und Mutterlaugen.

Man ermittelt 1. das specifische Gewicht mit einem Densimeter oder einem Baumé'schen Aräometer (im letzteren Falle unter Benutzung der im 3. Bande angegebenen Reductionstabelle der Grade Baumé auf specifisches Gewicht).

2. Gesammt-Chor (ausgedrückt in Chlornatrium). 10 ccm Soole werden zu 1000 ccm verdünnt und hiervon 10 ccm mit der bei Prüfung des Salzes erwähnten Silberlösung titrirt.

3. Schwefelsäure. 50 ccm Soole werden mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, mit etwa dem gleichen bis doppelten Volumen Wasser verdünnt und nach dem Erwärmen allmählich mit heisser Chlorbariumlösung gefällt. Der klar abgesetzte Niederschlag wird wiederholt mit salzsäurehaltigem warmen Wasser decantirt und auf dem Filter selbst ausgewaschen.

4. Eisenoxyd und Thonerde, Kalk und Magnesia. $^1/_4$ l Soole wird mit etwas Salpetersäure erwärmt, mit NH_3 gefällt und einige Zeit erwärmt. Der abfiltrirte Niederschlag wird nochmals in Salzsäure gelöst und wieder gefällt, worauf man Eisenoxyd und Thonerde in bekannter Weise ermittelt[3]).

[1]) Analysen von Pfannenstein siehe im 3. Bande dieses Werkes.

[2]) Ueber alle technischen Details der Fabrikation von Kochsalz siehe Schwarzenberg „Producte aus unorganischen Materialien". Braunschweig, Vieweg u. Sohn.

[3]) Wegen des meist sehr geringen Niederschlages wendet man zweckmässig aschenfreie Filter (von Schleicher u. Schüll in Düren) an.

Im Filtrate werden Kalk und Magnesia ganz auf die bei Salz resp. bei Analyse des Kalksteines in diesem Bande angegebene Weise bestimmt. Die Berechnung der Analysenresultate geschieht genau nach den bei der Analyse des Salzes (siehe unten) angegebenen Principien.

5. Doppeltkohlensaure Salze von Eisenoxydul, Kalk und Magnesia. Man kocht 500 ccm Soole in einem hohen Becherglase oder Erlenmeyer'schen Kolben ziemlich stark ein, setzt von Neuem Wasser hinzu und wiederholt das Kochen und Eindampfen einige Male. Schliesslich setzt man zu der stark eingedampften Flüssigkeit behufs völliger Lösung des ausgeschiedenen Salzes warmes Wasser, filtrirt, wäscht mit warmem Wasser aus, löst in Salzsäure, fällt mit (kohlensäurefreiem) Ammoniak, wiederholt event. Lösen und Fällen, filtrirt das Eisenoxydhydrat ab, löst es noch feucht in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4), titrirt nach der Reduction ohne Verdünnung mit Chamäleonlösung (ca. 1 g $KMnO_4$ im Liter enthaltend) und zieht die für die schwache Rothfärbung der Flüssigkeit allein verbrauchte Menge Chamäleon ab. (Man wird unter diesen Verhältnissen beispielsweise 2—3 ccm Gesammt-Chamäleonverbrauch und etwa 0,4 ccm Chamäleonverbrauch für Rothfärbung der Flüssigkeit bei reineren Soolen haben). Im Filtrate bestimmt man Kalk und Magnesia in bekannter Weise. Man führt die doppeltkohlensauren Salze in der Analyse als kohlensaure Salze an und hat selbstverständlich von der sub 4 gefundenen Gesammtmenge Kalk, Magnesia (und Eisenoxyd) den den gefundenen Mengen kohlensaurer Salze entsprechenden Betrag abzuziehen, ehe man den Rest des Kalkes und der Magnesia als Sulfate resp. Chloride in Rechnung stellt. Der Gehalt an Calciumbicarbonat pflegt in den Salzsoolen ein nicht geringer (etwa 0,2—0,5 g und darüber pro Liter) zu sein, dagegen findet sich doppeltkohlensaure Magnesia in weit geringeren Mengen vor und kann ihre (bei Betriebsanalysen unnöthig aufhaltende) Bestimmung unbedenklich vernachlässigt werden.

6. Der Wassergehalt ergiebt sich durch Abzug der Summe der gefundenen festen Bestandtheile von dem Gewichte eines Liters Soole.

Die Resultate werden auf 1 l Soole resp. Mutterlauge (die genau ebenso analysirt wird) umgerechnet.

B. Kochsalz und Steinsalz.

Man verwendet zur Sulfatfabrikation Siedesalz oder Steinsalz, zuweilen auch das bei der Fabrikation des Kalisalpeters (aus Natronsalpeter und Chlorkalium) als Nebenproduct gewonnene Kochsalz.

Es ist nach Lunge[1]) nicht gleichgültig, in welcher Form das Kochsalz angewendet wird. Am passendsten für die Sulfatfabrikation ist das

[1]) Handbuch der Sodaindustrie II, 34.

Siedesalz und zwar wesentlich das durch Soggen bei einer unter dem Siedepunkte der Soole erhaltene grobkrystallisirte, nicht das beim siedenden Verdampfen erhaltene feinkörnige Salz (siehe S. 285). Letzteres wird in England als „Buttersalz“ bezeichnet. Noch weniger geeignet als das letztere zur Sulfatfabrikation ist das Steinsalz. Letzteres darf unter keinen Umständen feingemahlen, sondern nur zu einem grobkörnigen Pulver zermalmt sein. Der Grund davon ist der, dass nur bei einiger Porosität des Salzes sich dasselbe leicht in der Schwefelsäure auflöst; am leichtesten und schnellsten geschieht dies bei dem grobkörnigen Siedesalze, dessen treppenförmige Krystallflächen der Säure eine sehr grosse Oberfläche zum Angriffe und Zwischenräume zum Einsaugen bieten. Im minder günstigen Grade ist dies der Fall bei dem gröblich zermalmten Steinsalz, welches zwar ebenfalls der Säure gestattet, sich zwischen den Körnern des Salzes einzusaugen, aber wegen seiner härteren, so zu sagen glasigen Beschaffenheit sich viel schwieriger und langsamer auflöst. Am schlimmsten steht es mit dem fein gemahlenen Steinsalze oder dem „Buttersalze“ der Salinen. Hier liegen die Theilchen des Salzes so dicht auf einander, dass die Säure sehr schwierig überhaupt zwischen dieselben eindringt, und trotz der in der That grösseren Oberfläche, welche das fein zertheilte Salz darbietet, ist der Angriff der Säure aus obigem Grunde viel langsamer; nur durch sehr fleissiges Umrühren kann man diesem Nachtheil begegnen, und ihn nie ganz überwinden. Das Salz liegt gern todt auf dem Boden der Pfanne, bäckt daselbst zu Krusten zusammen und kann leicht ein Springen der Pfanne hervorrufen. Auch hängt sich das feinkörnige Salz hartnäckig an die Gezähe an und ist schon aus diesem Grunde schwer zu bewältigen.

Ferner ist nach Lunge (l. c.) noch von bedeutender Wichtigkeit die chemische Beschaffenheit des Salzes. Es ist selbstverständlich, dass es sich um so besser zur Sulfatfabrikation eignet, je reiner es ist, und je freier von Gyps (Anhydrit), Chlormagnesium, Eisenoxyd, Thon u. s. w. Auch in dieser Beziehung hat das Siedesalz meist einen bedeutenden Vorzug vor dem Steinsalz, welcher durch seinen grösseren Wassergehalt keineswegs aufgewogen wird, und die englischen Fabriken haben schon aus dem Grunde einen grossen Vorsprung vor den meisten continentalen Fabriken, weil ihnen das schöne, weisse, reine Siedesalz von Cheshire[1]) zu einem Preise zu Gebote steht, welcher niedriger ist, als selbst der Preis von Steinsalz an den meisten Orten, ausser gerade in der Nähe der Bergwerke, während sein Werth bedeutend grösser als der des letzteren für Sulfatfabrikation ist. Namentlich ist der Calciumsulfatgehalt des Steinsalzes oft sehr gross (bis 8 Proc.) und dann ungemein störend, weil das

[1]) Die Salzsoole von Cheshire ist so rein, dass in den Sogg-Pfannen die Mutterlauge gar nicht entfernt zu werden braucht.

damit gemachte gypshaltige Sulfat schlechte Soda giebt. Das Chlormagnesium und Chlorcalcium binden Schwefelsäure und verursachen Verlust, was jedoch bei dem geringen Gehalt aller Salzarten daran wenig ausmacht. Sehr unangenehm ist ein Eisen- und Thonerdegehalt, selbst bei solchem Sulfat, welches nicht zur Glas-, sondern zur Sodafabrikation benutzt werden soll, deshalb wird z. B. das Steinsalz von Cheshire nie zu Sulfat benutzt. Das Wasser kommt natürlich nicht als Verunreinigung in Betracht, erschwert aber bei grösserem Gehalte die Condensation, und ist dann namentlich auch darum unangenehm, weil das Salz auf dem Lager austrocknet, und man das Verhältniss der Schwefelsäure zu demselben fortwährend neu berechnen muss.

Der Schmelzpunkt des Kochsalzes liegt nach Carnelley[1]) bei 772°.

Das Salz des Handels kann als fremde Bestandtheile enthalten: Feuchtigkeit, (an Calciumsulfat etc.) chemisch gebundenes Wasser, Chlormagnesium, Chlorcalcium, die Sulfate von Calcium, Natrium, Magnesium und Kalium, Chlorkalium, Magnesiumcarbonat, organische Substanz (Bitumen, Bergöl etc.), gasförmige Kohlenwasserstoffe („Knistersalz"), Thon[2]).

Seltener können (in minimalen Spuren) im Salze vorkommen Bromkalium, Jodkalium, Chlorlithium, welche Stoffe als verhältnissmässig leicht löslich in den Mutterlaugen sich anreichern. (So fand Krauch in der concentrirten Mutterlauge der Saline Werl 3,3754 g KaBr, 0,0137 g KaJ und 8,9833 g LiCl pro Liter.) Borsaure Magnesia ist als Beimengung im Steinsalz zu Stassfurt aufgefunden worden. Zuweilen ist der Gehalt an fremden löslichen Salzen so gross, dass das Steinsalz dadurch zum Gebrauch als Nahrungsmittel untauglich wird. Solches Salz kommt z. B. bei Stassfurt vor. Es wird Martinsit genannt und enthält:

Kochsalz	87·35
schwefelsaure Magnesia	8·66
Chlormagnesium	0·84
schwefelsaurer Kalk	0·35
unlöslicher Rückstand (schwefelsaurer Kalk und borsaure Magnesia)	0·30
Wasser und Bitumen	2·50
	100·00

Man glaubt, dass im Martinsit 10 Aeq. Kochsalz mit 1 Aeq. schwefelsaurer Magnesia zu einer bestimmten Verbindung vereinigt sind, die also

[1]) J. Chem. Soc. **1878**, II, 280.

[2]) Durch einen derartigen Thongehalt (selten mehr als 0,1 Proc.) nimmt das Salz gewöhnlich eine blaugraue, zuweilen aber auch, je nach der Farbe des Thones, eine gelbe, braune, röthlichbraune oder grünliche Färbung an (Schwarzenberg).

90,73 Proc. Kochsalz und 9,27 Proc. Magnesiumsulfat enthalten würde (Schwarzenberg l. c. S. 153).

Hahn[1]) fand in zahlreichen Kochsalzsorten 87,39—99,45 $NaCl$; 0,0—0,17 KCl; 0,0—0,56 $CaCl_2$; 0,07—2,06 $MgCl_2$; 0,35—1,33 $CaSO_4$; 0,0—0,48 $MgSO_4$; 0,0—0,58 K_2SO_4; 0,0—1,25 Na_2SO_4; 0,0—0,03 $MgCO_3$; 0,60—7,91 H_2O und Spuren Kieselsäure und organischer Substanz.

Ein grösserer Gehalt an Chlormagnesium (0,2 Proc. genügt schon) giebt dem Salze einen scharfen Salzgeschmack und macht es hygroskopisch. Ebenso wirkt in letzterer Hinsicht ein bedeutenderer Gehalt an Chlorcalcium.

Wir besprechen nun der Reihe nach die analytische Prüfung von gewöhnlichem Salz, von denaturirtem Salz und vom reinen Chlornatrium (für analytische Zwecke).

I. Gewöhnliches Salz. a) Die Herstellung der Durchschnittsprobe. Von jeder neu angekommenen Sendung nimmt man entweder nach beendigtem Ausladen (aus dem Schiffe oder Wagen) eine Probe im Lagerraume an verschiedenen Stellen der Salzhaufen oder man nimmt während des Ausladens zeitweise kleine Proben, welche jeweils in eine bereitstehende, bedeckt gehaltene Probekiste geworfen werden.

In beiden Fällen wird nach beendigter Probenahme der Inhalt der Kiste auf ein auf dem Fussboden ausgelegtes grosses Stück starken Packpapieres flach ausgebreitet und vorhandene grössere Knollen mit einem grossen porzellanenen Pistill zerdrückt. Alsdann mischt man die ganze Probe tüchtig, indem man zu wiederholten Malen dieselbe zu einem Haufen aufschichtet und dann wieder flach ausbreitet. Schliesslich füllt man etwa 200 g nach vorherigem raschen, feineren Zerreiben in einem Porzellanmörser in eine trockene Stöpselflasche.

b) Qualitativ wird man hin und wieder namentlich auf Kali, sodann etwa noch auf Alkalibromid und -jodid und in Ausnahmefällen (wenn es sich um Küchensalz handelt) auf Metallsalze (Blei, Kupfer, Zinn), die es aus den Geräthen bei der Reinigung aufnehmen kann, prüfen. Diese Metalle weist man auf bekannte Art nach. Ein einfaches Verfahren zum qualitativen Nachweis der anderen genannten Stoffe beruht darauf, dass man eine grössere Menge Salz mit einer zur völligen Lösung ungenügenden Menge Wassers auszieht, den filtrirten Auszug auf $^1/_3$ eindampft, nochmals filtrirt und das Filtrat in zwei Theile theilt. Den einen versetzt man mit Platinchlorid und schüttelt stark (citronengelber Niederschlag bei Anwesenheit von Chlorkalium), den anderen versetzt man Tropfen für Tropfen mit Chlorwasser und schüttelt mit Chloroform, wobei zuerst das Jod, dann das Brom in Freiheit gesetzt wird. (Siehe auch S. 298 die Krauch'sche Prüfung auf Jod.)

[1]) Mitgetheilt in Krauch's „Prüfung der chem. Reagentien", 2. Aufl., S. 196.

c) Die quantitative Analyse des Salzes besteht bei der regelmässigen Controle des technischen Betriebes gewöhnlich in einem abgekürzten Verfahren. Man bestimmt Wasser, Gesammt-Chlor (ausgedrückt in Chlornatrium) und Schwefelsäure, welche man als Calciumsulfat berechnet. Dazu ermittelt man noch das in Wasser Unlösliche. In periodischen Zwischenräumen werden diese abgekürzten technischen Analysen noch ergänzt durch eine Bestimmung von Kalk und Magnesia, von Eisenoxyd und dem in Salzsäure Unlöslichen, wodurch man zugleich den Gehalt an Sand (und Thon), sowie (durch Differenz annähernd) den kohlensauren Kalk und die kohlensaure Magnesia findet (siehe unten) und das vorhandene Chlormagnesium, sowie das Natriumsulfat, resp. Chlorcalcium an Hand der Analysenresultate nach dem weiter unten mitgetheilten einfachen, aber für technische Zwecke vollkommen genügenden Princip berechnen kann.

1. Wasser. *α*) Feuchtigkeit. Nach der Vorschrift von Lunge[1]) werden 5 g des Salzes im gut bedeckten Platintiegel (um Verknistern zu verhindern) erst ganz allmählich erhitzt, dann einige Minuten in schwachem Glühen erhalten. Hierdurch wird der Gesammtwassergehalt (Feuchtigkeit und die meist sehr geringe Menge chemisch gebundenes Wasser) bestimmt. Die allgemein eingeführte Methode hat den Nachtheil, dass trotz aller Vorsicht ein geringer Verlust von Salz durch das nicht ganz zu vermeidende Verknistern verursacht wird. Durch Wahl möglichst neuer Platintiegel mit glatten Wänden und gut schliessendem Deckel und durch Stellen des den Tiegel tragenden Statives auf einen Bogen schwarzen Glanzpapieres lässt sich dieser in der Regel bis zu 0,1 Proc. und darüber betragende Verlust zwar sehr reduciren, allein die ganze Methode entbehrt eben doch der absoluten Sicherheit und der raschen, oder ohne directe Beaufsichtigung möglichen Ausführbarkeit. Bei Betriebsanalysen, wo Dutzende von Wasserbestimmungen, darunter solche von noch nicht vollständig getrocknetem Salze der Abtropfbühnen (mit bis zu 15 Proc. Wasser) zu machen sind, fallen diese Umstände entschieden in's Gewicht, und es ist namentlich bei wasserreicherem Salze (über 7—8 Proc. Wasser) die genannte Methode in Folge stärkeren Verknisterns weniger exact.

Ich empfehle desshalb statt dessen folgende Methode, die bei vollkommener Genauigkeit gestattet, eine grössere Reihe Wasserbestimmungen gleichzeitig und ohne Beaufsichtigung während des Trocknens durch einen Gehülfen ausführen zu lassen.

Ein kleiner, vollkommen ausgetrockneter Erlenmeyer-Kolben (Höhe ca. 14—15 cm, Capacität ca. $^1/_4$ l) wird mit einem aufgesetzten, ebenfalls trockenen Trichter abgewogen. Alsdann führt man etwa 5 g Salz, welches

[1]) Lunge's Taschenbuch S. 121.

gerade den Boden des Kolbens bei den angegebenen Dimensionen in dünner Schicht bedecken wird, ein und stellt das genaue Gewicht des Salzes durch abermaliges Wägen des Kolbens mit aufgesetztem Trichter fest. Nun bringt man den Kolben auf ein vorher angezündetes transportables Sandbad auf Vierfuss mit Brennerkranz von den Dimensionen 40×20 cm[1]), dessen Sandtemperatur etwa 140—150° betragen wird und das bequem Platz für 8 solcher Erlenmeyer'scher Kolben bietet.

Man nimmt nun die Trichter von den Kolben herunter und stellt sie neben jeden zugehörigen Kolben auf den Tisch. Das Wasser beginnt sich alsbald zu verflüchtigen und vorläufig an der oberen Kolbenwandung festzusetzen. Nach 3—4 Stunden ist alles als Feuchtigkeit vorhandene Wasser aus dem Salze ohne jedes knisternde Geräusch verflüchtigt. Man nimmt nunmehr die Erlenmeyer'schen Kolben nach dem Wiederaufsetzen der zugehörigen Trichter[2]) der Reihe nach vom Sandbade herunter, lässt sie an freier Luft auf einer dicken Glas- oder Marmorplatte erkalten und wägt sie in dem Maasse wieder, als sie vollkommen erkaltet sind.

β) Chemisch gebundenes Wasser. Erhitzt man nun die Erlenmeyer-Kolben nach Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes direct und vorsichtig (um ein sonst nur zu leicht eintretendes Springen der Kolben zu verhüten) auf einem Drahtnetze und zwar dieses Mal, um Verluste durch Decrepitiren zu vermeiden, mit aufgesetztem Trichter, so entweicht unter ebenso lebhaftem Knistern, als ob überhaupt noch gar keine Entfernung des allergrössten Theiles des Wassers stattgefunden hätte, der kleine Rest des Wassers, welches als in chemischer Bindung (an Calciumsulfat etc.) im Salze vorhanden anzusehen ist. Da dieser Betrag sehr häufig unter 0,1 Proc., selten mehr als $^1/_4$—$^1/_3$ Proc. beträgt, so kann man die Ermittelung des „chemisch gebundenen Wassers“ bei technischen Analysen auch unbedenklich fortlassen.

Bekanntlich erklärt man sich ziemlich allgemein die vorhandene Feuchtigkeit im Salze durch die Gegenwart von zwischen den einzelnen Salzkrystallschichten eingeschlossener Mutterlauge und giebt dieser Mutterlauge (falls es sich nicht wie bei dem Salze von Wieliczka und dem Abraumsalze von Stassfurt um brennbare Gase, Sumpfgas, Wasserstoff, Kohlenoxyd[3]) als Ursache handelt) die Schuld für das beim Erhitzen stattfindende

[1]) z. B. im Preisverzeichniss von Desaga, Heidelberg, unter No. 1515 zu M. 15,00 per Stück erhältlich.

[2]) Die aufgestellten Trichter sollen ein Erkaltenlassen des getrockneten Salzes in freier Luft (statt unter dem Exsiccator) gestatten und bei der sub b) beschriebenen Bestimmung des chem. gebundenen Wassers Salzverlust durch Knistern verhüten.

[3]) Analysen von Reichardt über diese brennbaren Gase in Abraumsalzen siehe im III. Bd. dieses Werkes.

Knistern. Ich glaube, dass diese Ansicht eine unrichtige ist und dass lediglich die erst in relativ höheren Temperaturen stattfindende Austreibung des chemisch gebundenen Wassers als Ursache jener Erscheinung zu betrachten ist.

2. Gesammt-Chlor (ausgedrückt in Chlornatrium). 10 g der feingepulverten Durchschnittsprobe (S. 290) werden im Becherglase in lauwarmem Wasser gelöst, worauf man die Flüssigkeit in einem 1000, resp. 500 ccm-Kolben nach dem Abkühlen auf 15° bis zur Marke verdünnt. 10 ccm (entsprechend 0,1 resp. 0,2 g Salz) werden in einem Kelchglase mit 100 ccm Wasser verdünnt, mit 10 Tropfen einer 10proc. Chromatlösung versetzt und mit einer Silberlösung titrirt, die im Liter etwa 5,8 g Silbernitrat enthält. Bei dieser Concentration wird 1 ccm der Silberlösung etwa 0,00199 g Chlornatrium entsprechen und man wird demnach in unserem Beispiele ca. 100, resp. ca. 50 ccm Silberlösung verbrauchen, wenn ein Salz von 99,5 Proc. Gesammt-Chlor, ausgedrückt in Chlornatrium, vorliegt. Man wendet also im ersteren Falle eine in $^1/_{10}$ getheilte 100 ccm-, im zweiten Falle eine in $^1/_{10}$ getheilte 50 ccm-Bürette an und wird bei Analyse der verschiedensten im Handel sich findenden Salze unter Zugrundelegung der obigen Gewichts- und Maassverhältnisse von dieser Silberlösung etwa 90—100, resp. 45—50 ccm gebrauchen.

In einem besonderen Versuche ermittelt man, wie viel Zehntel-Cubikcentimeter Silberlösung man gebraucht, um 110 ccm[1]) destillirtes Wasser, welche mit 10 Tropfen einer 10proc. Chromatlösung versetzt wurden, für sich mit Silberlösung schwach röthlich zu färben. Diese Zahl (etwa 0,2 ccm) zieht man von der bei der Salz-Titration verbrauchten Gesammt-Zahl Cubikcentimeter Silberlösung ab.

Die maassanalytische Bestimmung des Kochsalzes, in dieser Weise ausgeführt, ist entschieden genauer als die gewichtsanalytische.

3. Schwefelsäure. Weitere 10 g werden in lauwarmem Wasser unter Zusatz von Salzsäure[2]) gelöst. Die Flüssigkeit wird in einem $^1/_2$ l-Kolben nach dem Abkühlen zur Marke verdünnt und alsdann durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. 250 ccm des Filtrates werden im Becherglase erwärmt und mit heisser Chlorbariumlösung in geringem Ueberschusse allmählich gefällt. Der schwefelsaure Baryt wird im Becherglase durch Decantiren mit mit Salzsäure angesäuertem Wasser und auf dem Filter ebenso ausgewaschen.

4. Unlösliches in Wasser und Säure, Kalk und Magnesia. 50 g der fein zerriebenen Durchschnittsprobe werden in lauem Wasser ge-

[1]) d. h. dasselbe Volumen, in welchem das Salz titrirt wurde.

[2]) Bei stark thonhaltigem Salze muss man die Digestion mit verdünnter Salzsäure längere Zeit fortsetzen, um sicher allen Gyps zu lösen.

löst. Man filtrirt durch ein Filter, das mit einem gleich schweren zweiten tarirt ist (S. 20). Das Unlösliche spült man ohne Verlust in eine kleine gläserne Reibschale und zerreibt es mit wenig Wasser, um allen Gyps in Lösung zu bekommen. Man decantirt das Wasser in der Reibschale ab und wiederholt das Verreiben noch einige Male. Schliesslich bringt man den Rückstand auf's Filter und trocknet bei 100°, wodurch sich das in Wasser Unlösliche (Thon, Sand, Eisenoxyd[1]), kohlensaurer Kalk etc.) ergiebt. Man löst dasselbe nun auf dem Filter in warmer verdünnter Salzsäure, fällt mit Ammoniak, löst den Niederschlag wieder in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) und titrirt nach Reduction mit Zink mit Chamäleonlösung (etwa 1 g $KMnO_4$ pro Liter enthaltend) das Eisenoxyd. Die directe Titration der salzsauren, nach der Reduction mit Mangansulfat (20 ccm einer 20proc. Lösung) versetzten Lösung giebt wegen Unsicherheit der Endreaction weniger gute Resultate. Der in Salzsäure unlösliche, mit Wasser nachgewaschene Filterrückstand wird bei 100° abermals getrocknet, wodurch sich der Gehalt an Sand und Thon ergiebt. Addirt man zu diesen beiden Bestandtheilen das Eisenoxyd und zieht die Summe von dem in Wasser Unlöslichen ab, so wird man die Differenz in der Regel als kohlensauren Kalk (und kohlensaure Magnesia) verrechnen können.

Im Filtrate des in Wasser Unlöslichen wird nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak Kalk und Magnesia auf bekannte Weise bestimmt.

Alle Magnesia wird als Chlormagnesium berechnet und die äquivalente Menge Chlornatrium vom „Gesammt-Chlornatrium" abgezogen, wodurch sich der wirkliche Gehalt an Chlornatrium ergiebt. Wurde mehr Schwefelsäure gefunden, als dem gefundenen Gehalt an löslichem Kalk entspricht, so wird ihr Ueberschuss als Natriumsulfat in Rechnung gesetzt. Im umgekehrten Falle ist der Rest von Kalk an Chlor zu binden und die dem Chlorcalcium äquivalente Menge Chlornatrium von dem gefundenen Chlornatriumgehalte des Salzes gleichfalls abzuziehen.

II. Denaturirtes Salz. Nach dem neuen für das deutsche Zollvereins-Gebiet gültigen Gesetze vom Jahre 1888 schreiben die Ausführungsbestimmungen über die Erhebung einer Abgabe von Salz folgende Denaturirungsmittel vor:

1. für Viehsalz. Die häufigste Denaturirung für Viehsalzlecksteine (Kugeln aus denaturirtem Secunda-Salz und Lehm) ist ein Gemenge von Eisenoxyd und Wermuthpulver und zwar ist Vorschrift a) für Siedesalz: $^1/_4$ Proc. Eisenoxyd und $^1/_4$ Proc. Wermuthpulver; b) für Steinsalz: $^3/_8$ Proc. Eisenoxyd und $^1/_4$ Proc. Wermuthpulver.

Statt Wermuth ist auch Holzkohle gestattet und zwar a) für Siede-

[1]) Die Untersuchung von mit Eisenoxyd denaturirtem Salze siehe weiter unten unter II.

salz: $^1/_4$ Proc. Eisenoxyd und $^1/_4$ Proc. Holzkohlenpulver; b) für Steinsalz: $^3/_8$ Proc. Eisenoxyd und $^1/_4$ Proc. Holzkohlenpulver.

2. für Düngesalz: 1 Proc. Russ.

3. für gewerbliche Zwecke. Von der Denaturirung des zur Sulfat- und Ammoniaksodafabrikation steuerfrei zu verwendenden Salzes kann abgesehen werden, wenn diese Verwendung unter ständiger steuerlicher Controle erfolgt.

Sofern das Bestellsalz für zuverlässige Gewerbtreibende auf den Salzwerken denaturirt wird und ein anderes Denaturirungsmittel als Schwefelsäure für das betreffende Gewerbe nicht zulässig ist, ist Denaturirung mit 2 Proc. Schwefelsäure (1 Th. Säure von 66° B. mit 3—4 Th. Wasser verdünnt) oder auch nur mit 1 Proc. Schwefelsäure (1 Th. Säure von 66° B. mit 1 Th. Wasser) gestattet.

Weitere fünf Denaturirungsmittel werden ebenfalls häufiger für Gewerbesalz verwendet: $^1/_4$ Proc. Petroleum (namentlich für Gerbereien), 4 Proc. Eisenvitriol, 1 Proc. Seifenpulver (nach vorheriger Prüfung der Reinheit des Seifenpulvers; siehe weiter unten). Diese beiden letztgenannten Denaturirungsmittel pflegen für das in Bierbrauereien zum Eismachen verwendete Salz angewendet zu werden; 1 Proc. Kienruss (für Glas- und Porzellanfabriken) und $^1/_4$ Proc. Kienöl (für Gerbereien).

Ausserdem existiren noch eine ganze Zahl weniger oft zur Anwendung gelangender, gesetzlich gestatteter Denaturirungsmittel, z. B. 2 Proc. rauchende Salzsäure, $1^1/_2$ Proc. Zinnchlorür, $^1/_2$ Proc. Mineralöl (Braunkohlenöl), $^1/_4$ Proc. Eisenoxyd mit 0,05 Proc. Thieröl, 2 Proc. Pinksalz (Ammoniumzinnchlorid), 6 Proc. Alaun mit $^1/_8$ Proc. Kienöl, 4 Proc. Kupfervitriol, 5 Proc. Palmöl oder Kokosöl oder Thran, 2 Proc. feines Holzkohlen-, Torf-, Braunkohlen- oder Steinkohlenmehl, $^3/_4$ Proc. Mennige, 1 Proc. Braunstein, 1 Proc. Smalte, endlich eine Mischung von $^1/_2$ Proc. Thran und $^1/_4$ Proc. Eisenoxyd oder von $^1/_2$ Proc. Thran und $^1/_4$ Proc. Kienruss für Siedesalz und von $^1/_2$ Proc. Thran und $^3/_8$ Proc. Eisenoxyd oder von $^1/_2$ Proc. Thran und $^3/_8$ Proc. Kienruss für Steinsalz.

Die oben erwähnte Prüfung des Seifenpulvers auf Reinheit erfolgt nach amtlicher Vorschrift auf nachstehende Weise: Man stellt zunächst eine Probeflüssigkeit her, welche aus gleichen Raumtheilen 85 proc. Alkohols und concentrirter Essigsäure durch Mischen erhalten wird. Von dem zu untersuchenden Seifenpulver, das vor der Untersuchung etwa 8 Tage lang der Luft auszusetzen ist, bringt man in ein Reagirglas ungefähr 1 g, giesst von der Probeflüssigkeit 10—15 ccm darauf und erwärmt die Flüssigkeit bis zum Kochen. Reines Seifenpulver giebt hierbei eine fast klare Lösung; fremde der Seife beigemischten Bestandtheile setzen sich zu Boden. Man lässt die Flüssigkeit sich vollkommen absetzen, giesst sodann vom Bodensatz ab und fügt zu der abgegossenen Flüssigkeit das gleiche oder

doppelte Volumen Wasser. Bei sogen. mineralischem Seifenpulver, Talk etc. tritt in diesem Falle das Abscheiden von Fettsäuren an der Oberfläche als ölige Masse nicht ein. Reines Seifenpulver ist immer etwas gelblich gefärbt und besitzt schwach laugenhaft-fettigen Geschmack und schwachen Seifengeruch, während die mineralischen Fälschungsmittel farb-, geschmack- und geruchlos sind. Eine Beimischung von Soda, Kreide, Magnesia zum Seifenpulver, welche in der alkoholisch-essigsauren Probeflüssigkeit sich ebenfalls lösen, verrathen sich durch das stärkere Aufbrausen beim Lösen (eine ganz schwache Kohlensäureentwickelung zeigt auch reines Seifenpulver).

Eine qualitative Prüfung auf diese Denaturirungsmittel wird selten nothwendig sein. Denn es wird sich bei der ohnehin nicht häufigen Analyse von denaturirtem Salz fast stets um die Frage handeln, ob der gesetzlichen Vorschrift hinsichtlich des Procentsatzes des Denaturirungsmittels genügt oder vielmehr eine Abweichung nach der negativen oder positiven Seite zu constatiren ist. Man wird also fast stets auch wissen, um welche in ihrer Menge zu bestimmende Denaturirungsmittel es sich handelt. Zudem verrathen sich die häufiger angewendeten Denaturirungsmittel leicht durch rein äussere Prüfung des Salzes. So ist die gewöhnlich angewendete Denaturirung des Viehsalzes mit Eisenoxyd und Wermuthpulver sowohl durch die rothe Färbung des Salzes, als durch den charakteristischen, aromatischen Geruch des Wermuthpulvers ohne Weiteres erkennbar. Russ und Kienruss verrathen sich durch die graue, Eisenvitriol durch die grünliche Färbung des Salzes, Kienöl, Petroleum und andere Mittel durch den eigenthümlichen Geruch oder durch die öligen, kleinen sichtbaren Tropfen, wenn man das in der Probeflasche aufbewahrte Salz einige Zeit stehen lässt.

Die quantitative Prüfung auf richtigen Procentzusatz des oder der betr. Denaturirungsmittel erfolgt nach bekannten analytischen Principien, die in den verschiedenen Abschnitten dieses Werkes besprochen sind. Hier sollen desshalb nur einige allgemeine Fingerzeige für eine derartige Prüfung gegeben werden. Man löst 50 g des zu prüfenden Salzes in Wasser auf, filtrirt und bestimmt (nach S. 293) das in Wasser Unlösliche. Letzteres kann ausser den (auf S. 294 besprochenen) gewöhnlichen Verunreinigungen des Salzes enthalten: von anorganischen Denaturirungssubstanzen Eisenoxyd (Mennige, Braunstein, Smalte), von organischen Holzkohle, Russ (Braunkohlen-, Steinkohlen-, Torfpulver) und Wermuthpulver. Durch Veraschen des in Wasser Unlöslichen ergiebt sich die Menge der organischen Denaturirungsstoffe. In dem veraschten Rückstand bestimmt man das Eisenoxyd durch Ausziehen mit warmer Salzsäure, Fällen der Lösung mit Ammoniak, Auflösen des Niederschlages in Schwefelsäure (1 : 4) und Titriren eines aliquoten Theiles nach der Reduction mit Chamäleonlösung (ca. 1 g $KMnO_4$ im Liter enthaltend).

Die wässerige Lösung kann gelöst enthalten: Schwefelsäure, Salzsäure (Prüfung mit Lackmuspapier!), Metallsalze (Eisenvitriol, Alaun, seltener Kupfervitriol, Zinnchlorür, Ammoniumzinnchlorid) und in der wässerigen Lösung in Form öliger Tropfen vertheilt resp. als ölige Schicht auf der wässerigen Flüssigkeit können vorhanden sein die verschiedenen organischen Kohlenwasserstoffe und Oele. Schwefelsäure, Salzsäure und Metallsalze bestimmt man nach bekannten Methoden. Hier sei nur die etwas häufiger vorkommende quantitative Ermittelung des Eisenvitriolzusatzes zum Salze besprochen. Man löst 20 g des mit Eisenvitriol denaturirten Salzes im 500 ccm-Kolben unter Luftabschluss, füllt zur Marke auf, lässt unter Luftabschluss event. kurze Zeit absitzen, pipettirt 100 ccm der Lösung (= 4 g Salz) heraus und titrirt mit einer Chamäleonlösung, welche 1 g $KMnO_4$ im Liter enthält. Da diese zum Versuch genommenen 4 g Salz mit 4 Proc. Eisenvitriol (= 0,16 g Eisenvitriol, enthaltend rund 0,032 g Eisen) denaturirt sein sollen und 1 ccm obiger Chamäleonlösung rund ca. 0,0017 g Eisen entspricht, so wird man etwa 18 ccm derselben verbrauchen, falls der Eisenvitriolzusatz der normale ist. Indessen darf hier wie bei allen diesen Denatirirungszusätzen selbstverständlich keine vollkommen homogene Mischung des Salzes mit dem Denaturirungsmittel vorausgesetzt werden.

Den Procentzusatz von Petroleum etc. ermittelt man durch Ausschütteln mit einem geeigneten Lösungsmittel und Verdampfen derselben.

III. Reines Chlornatrium für analytische Zwecke. Die Handelssorten desselben sind nach Krauch: Natr. chlorat. chem. pur., Natr. chlorat. puriss., Natr. chlorat. puriss. exsicc., Natr. chlorat. puriss. fus. Das Natr. chlorat. chem. pur. ist absolut rein, die verschiedenen Sorten Natr. chlorat. „puriss." genügen häufig (aber nicht immer, was bei Titerstellung von Silberlösungen wohl zu beachten ist!) für analytische Zwecke. Diese Präparate enthalten nach Krauch[1]) gewöhnlich geringe Spuren von schwefelsauren Salzen, Kalk oder Magnesia. Kubel[2]) fand Natr. chlorat. pur. des Handels magnesiumchlorid- und ammoniumchloridhaltig. Spuren von in Wasser Unlöslichem konnte Ref. zuweilen in Natr. chlorat. puriss. constatiren.

Im Nachfolgenden theilen wir unverkürzt die Krauch'schen Prüfungsvorschriften (l. c.) für Natr. chlorat. chem. pur. mit.

Klar löslich und frei von Schwefelsäure: 3 g geben mit 20 ccm Wasser eine klare und neutrale Lösung; dieselbe wird auf 80 ccm verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit Chlorbarium versetzt; nach mehrstündigem Stehen zeigt sich keine Schwefelsäurereaction.

Prüfung auf alkalische Erden und schwere Metalle: 3 g

[1]) Prüfung der chem. Reagentien, 2. Aufl., S. 196.

[2]) Arch. Pharm. **1888**, 440.

werden in 50 ccm Wasser gelöst und, nachdem die Lösung zum Kochen erhitzt wurde, oxalsaures Ammon, kohlensaures Natrium und Schwefelammon zugegeben, wodurch keine Trübung entsteht.

Jod: 20 ccm der wässerigen Lösung des Salzes (1 : 20) mit 1 Tropfen Eisenchloridlösung und hierauf mit Stärkelösung versetzt, dürfen letztere nicht färben.

Kalium: Die concentrirte Lösung des Salzes darf nach Zusatz von Platinchlorid auch bei längerem Stehen keine Fällung zeigen.

C. Schwefelsäure.

Prüfung derselben siehe S. 255. Man wendet ungereinigte Kammersäure oder eine Säure an, welche im Glover-Thurm oder in den auf den Pyritöfen befindlichen Pfannen concentrirt worden ist. Nöthigenfalls vermischt man mit Kammersäure, um die geeignete Grädigkeit (59—60° B., jedenfalls aber nicht unter 55°) zu erhalten. — Wendet man das fabricirte Sulfat zur Glasfabrikation an, so ist ein Eisengehalt der Schwefelsäure schädlich.

D. Sulfat.

Das aus den Sulfatöfen kommende, warm meist hellgelb gefärbte Sulfat wird in einer mit Steinplatten belegten Halle zur Abkühlung in langen Reihen ausgebreitet. Man nimmt nun hiervon je einmal des Abends und Morgens mittelst einer Schaufel Proben aus verschiedenen Stellen der verschiedenen Reihen jedes Ofens und schöpft dieselben in die zugehörige Probekiste. Von der genommenen Probe wird ein entsprechender Theil in einer kaffeemühlähnlichen Zerkleinerungsmaschine gemahlen.

Den Sodafabrikanten interessirt in der Regel nur der Gehalt an „freier Säure“ (SO_3, HCl, $NaHSO_4$ und sauerreagirende Eisen- und Thonerdesalze) und an unzersetztem Kochsalz. Eine vollständige Analyse wird nur bei einem Einkaufs- oder Verkaufs-Sulfat vorgenommen.

1. Die tägliche Prüfung auf freie Säure (ausgedrückt als SO_3) und auf Kochsalz. Man löst 20 g Sulfat zu 250 ccm und pipettirt zweimal je 50 ccm in zwei Bechergläser. In das erste Glas fügt man etwas Methylorange oder Lackmustinctur und ermittelt durch Titriren mit $^1/_{10}$-Normalnatronlauge die freie Säure[1]). Zu der Flüssigkeit im zweiten Glase setzt man die soeben verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Natron-

[1]) Will man den Einfluss der sauren Eisen- und Thonerdesalze vermeiden und nur den Gehalt an freier Säure und Bisulfat wissen, so titrirt man ohne Indicator mit $^1/_{10}$-Normalnatron bis die Flüssigkeit gerade schwach, aber deutlich gelb gefärbt erscheint.

lauge und ein wenig Chromatlösung zu und erfährt mit Silberlösung (z. B. einer solchen, welche circa 5 g im Liter enthält) den Gehalt an unzersetztem Salz.

2. Die vollständige Analyse des Sulfates nimmt man folgendermaassen vor.

a) Feuchtigkeit. 5—10 g werden bei 70—75° im Trockenschrank 4 Stunden lang erhitzt.

b) Unlösliches in Wasser. 50 g werden in lauwarmem Wasser gelöst. Die Flüssigkeit wird durch ein Filter filtrirt, welches mit einem genau gleich schweren zweiten Filter tarirt ist[1]). Das vollkommen ausgewaschene Filter sammt Tarirfilter wird im Trockenschrank bei 100° getrocknet.

c) Die übrigen Bestandtheile. (Die Sulfate von Eisen, Aluminium, Calcium, Magnesium und Natrium, freie Säure und Chlornatrium.) Weitere 50 g werden mit lauwarmem Wasser zu 1000 ccm gelöst und die auf 15° abgekühlte Flüssigkeit durch ein trockenes, grösseres Faltenfilter filtrirt.

α) Die Sulfate von Eisen ($Fe_2 3SO_4$) und Aluminium, Calcium und Magnesium. 250 ccm des Filtrates werden mit einigen Tropfen Salpetersäure erwärmt und mit Ammoniak gefällt. Die Fällung des Niederschlages muss wiederholt werden. Das Eisen wird im gewogenen Niederschlage titrimetrisch nach S. 294 bestimmt.

Im Filtrate bestimmt man Kalk und Magnesia auf bekannte Weise.

β) Die freie Säure (berechnet als SO_3) wird in 50 ccm Filtrat am besten ohne Anwendung eines Indicators (also mit Ausschliessung der sauren Eisen- und Thonerdesalze) bestimmt, indem man das Becherglas auf ein weisses Blatt Papier stellt und die $^1/_{10}$-Normalnatronlauge tropfenweise hinzufliessen lässt, bis deutliche, schwache Gelbfärbung eingetreten ist.

γ) Unzersetztes Kochsalz. Weitere 50 ccm des Filtrates werden mit der gleichen Menge Natronlösung, wie sub *β* gebraucht, neutralisirt und alsdann mit Silberlösung titrirt.

δ) Das Natriumsulfat wird am einfachsten aus der Differenz bestimmt.

Zur directen Bestimmung desselben verfahren Isbert und

[1]) Man muss bei der Bestimmung des Unlöslichen, wie bei den sub c) folgenden Bestimmungen der übrigen Bestandtheile, die wässerige Lösung, namentlich wenn sie gelb gefärbt ist, sofort filtriren, da sich sonst oft noch Eisenoxyd während des Filtrirens ausscheiden kann. Bei solchen gelb gefärbten Sulfatlösungen ist auch die sub c) *β* empfohlene Ermittelung der freien Säure ohne Indicator nicht angängig und hat man alsdann mit etwas Methylorange (zweckmässig unter gleichzeitiger Zuhilfenahme von Lackmuspapier) zu titriren.

Venator[1]) wie folgt. Etwa 2 g der Probe werden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst; mit etwas Ammoniak und hierauf kohlensaurem Ammoniak wird Eisenoxyd und Thonerde, Calcium- und Magnesiumcarbonat ausgefällt, der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, nochmals gefällt, in eine Platinschale abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Das neben dem Sulfat die freie Säure und das Kochsalz enthaltende, circa 100 ccm betragende Filtrat wird unter Zusatz von etwas schwefelsaurem Ammoniak oder Schwefelsäure (zur sicheren Ueberführung des Chlornatriums in Natriumsulfat) auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand schwach geglüht bis zum vollständigen Verjagen der Ammonsalze und dann gewogen. Von der hierbei gefundenen Gesammtmenge Na_2SO_4 muss man das dem Natriumchlorid entsprechende Sulfat abziehen.

Die Verf. geben folgende Beleganalysen an, wobei I Sulfat per Differenz, II Sulfat nach Isbert und Venator direct bestimmt, bezeichnet.

I.	II.
96·56	96·51
97·20	97·10
95·91	95·90
97·70	97·65
96·43	96·60
96·12	96·30

Bei Betriebsanalysen wird man der Einfachheit halber die Ermittelung des Natriumsulfates per Differenz in der Regel vorziehen.

E. Salzsäure.

1. Stärke der Säure. Dieselbe wird mit dem Aräometer oder Densimeter ermittelt. Der Gebrauch des Twaddell'schen Aräometers hat bei Prüfung von Salzsäure den praktischen Vortheil, dass die Grade Twaddell bei den Säuren gewöhnlicher Concentration ziemlich mit dem Procentgehalt an HCl zusammenfallen. Die auf S. 301 folgende neue Tabelle von Lunge[2]) und Marchlewski giebt für die gefundenen specifischen Gewichte (reiner Salzsäure!) die entsprechenden Grade Beaumé und Twaddell (2 Grade Twaddell = 1 Densimetergrad von Fleischer), die Procente HCl, 18, 19, 20, 21 und 22gräd. Säure, sowie die im Liter Säure enthaltenen Gewichte HCl und der ebengenannten Säuren (von 18 bis 22° B.) an.

Zur Bestimmung der Volumgewichte der Salzsäuren verschiedener Concentration, wie sie für die Aufstellung dieser Tabelle nothwendig war,

[1]) Z. angew. Ch. **1889**, 66.
[2]) Z. angew. Ch. **1891**, 135.

Volumgewichte von Salzsäuren verschiedener Concentration

nach Lunge und Marchlewski.

Volum-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. R.)	Grad Beaumé	Grad Twaddell	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure						1 Liter enthält Kilogramm					
			Proc. HCl	Proc. 18 grād. Säure	Proc. 19 grād. Säure	Proc. 20 grād. Säure	Proc. 21 grād. Säure	Proc. 22 grād. Säure	H Cl	Säure von 18^0 B.	Säure von 19^0 B.	Säure von 20^0 B.	Säure von 21^0 B.	Säure von 22^0 B.
1·000	0·0	0·0	0·16	0·57	0·53	0·49	0·47	0·45	0·0016	0·0057	0·0053	0·0049	0·0047	0·0045
1·005	0·7	1	1·15	4·08	3·84	3·58	3·42	3·25	0·012	0·041	0·039	0·036	0·034	0·033
1·010	1·4	2	2·14	7·60	7·14	6·66	6·36	6·04	0·022	0·077	0·072	0·067	0·064	0·061
1·015	2·1	3	3·12	11·08	10·41	9·71	9·27	8·81	0·032	0·113	0·106	0·099	0·094	0·089
1·020	2·7	4	4·13	14·67	13·79	12·86	12·27	11·67	0·042	0·150	0·141	0·131	0·125	0·119
1·025	3·4	5	5·15	18·30	17·19	16·04	15·30	14·55	0·053	0·188	0·176	0·164	0·157	0·149
1·030	4·1	6	6·15	21·85	20·53	19·16	18·27	17·38	0·064	0·225	0·212	0·197	0·188	0·179
1·035	4·7	7	7·15	25·40	23·87	22·27	21·25	20·20	0·074	0·263	0·247	0·231	0·220	0·209
1·040	5·4	8	8·16	28·99	27·24	25·42	24·25	23·06	0·085	0·302	0·283	0·264	0·252	0·240
1·045	6·0	9	9·16	32·55	30·58	28·53	27·22	25·88	0·096	0·340	0·320	0·298	0·284	0·270
1·050	6·7	10	10·17	36·14	33·95	31·68	30·22	28·74	0·107	0·380	0·357	0·333	0·317	0·302
1·055	7·4	11	11·18	39·73	37·33	34·82	33·22	31·59	0·118	0·419	0·394	0·367	0·351	0·333
1·060	8·0	12	12·19	43·32	40·70	37·97	36·23	34·44	0·129	0·459	0·431	0·403	0·384	0·365
1·065	8·7	13	13·19	46·87	44·04	41·09	39·20	37·27	0·141	0·499	0·469	0·438	0·418	0·397
1·070	9·4	14	14·17	50·35	47·31	44·14	42·11	40·04	0·152	0·539	0·506	0·472	0·451	0·428
1·075	10·0	15	15·16	53·87	50·62	47·22	45·05	42·84	0·163	0·579	0·544	0·508	0·484	0·460
1·080	10·6	16	16·15	57·39	53·92	50·31	47·99	45·63	0·174	0·620	0·582	0·543	0·518	0·493
1·085	11·2	17	17·13	60·87	57·19	53·36	50·90	48·40	0·186	0·660	0·621	0·579	0·552	0·523
1·090	11 9	18	18·11	64·35	60·47	56·41	53·82	51·17	0·197	0·701	0·659	0·615	0·587	0·558
1·095	12·4	19	19·06	67·73	63·64	59·37	56·64	53·86	0·209	0·742	0·697	0·650	0·620	0·590
1·100	13·0	20	20·01	71·11	66·81	62·33	59·46	56·54	0·220	0·782	0·735	0·686	0·654	0·622
1·105	13·6	21	20·97	74·52	70·01	65·32	62·32	59·26	0·232	0·823	0·774	0·722	0·689	0·655
1·110	14·2	22	21·92	77·89	73·19	68·28	65·14	61·94	0·243	0·865	0·812	0·758	0·723	0·687
1·115	14·9	23	22·86	81·23	76·32	71·21	67·93	64·60	0·255	0·906	0·851	0·794	0·757	0·719
1·120	15·4	24	23·82	84·64	79·53	74·20	70·79	67·31	0·267	0·948	0·891	0·831	0·793	0·754
1·125	16·0	25	24·78	88·06	82·74	77·19	73·64	70·02	0·278	0·991	0·931	0·868	0·828	0·788
1·130	16·5	26	25·75	91·50	85·97	80·21	76·52	72·76	0·291	1·034	0·972	0·906	0·865	0·822
1·135	17·1	27	26·70	94·88	89·15	83·18	79·34	75·45	0·303	1·077	1·011	0·944	0·901	0·856
1·140	17·7	28	27·66	98·29	92·35	86·17	82·20	78·16	0·315	1·121	1·053	0·982	0·937	0·891
1·1425	18·0		28·14	100·00	93·95	87·66	83·62	79·51	0·322	1·143	1·073	1·002	0·955	0·908
1·145	18·3	29	28·61	101·67	95·52	89·13	85·02	80·84	0·328	1·164	1·094	1·021	0·973	0·926
1·150	18·8	30	29·57	105·08	98·73	92·11	87·87	83·55	0·340	1·208	1·135	1·059	1·011	0·961
1·152	19·0		29·95	106·43	100·00	93·30	89·01	84·63	0·345	1·226	1·152	1·075	1·025	0·975
1·155	19·3	31	30·55	108·58	102·00	95·17	90·79	86·32	0·353	1·254	1·178	1·099	1·049	0·997
1·160	19·8	32	31·52	112·01	105·24	98·19	93·67	89·07	0·366	1·299	1·221	1·139	1·087	1·033
1·163	20 0		32·10	114·07	107·17	100·00	95·39	90·70	0·373	1·326	1·246	1·163	1·109	1·054
1·165	20·3	33	32·49	115·46	108·48	101·21	96·55	91·81	0·379	1·345	1·264	1·179	1·125	1·070
1·170	20·9	34	33·46	118·91	111·71	104·24	99·43	94·55	0·392	1·391	1·307	1·220	1·163	1·106
1·171	21·0		33·65	119·58	112·35	104·82	100·00	95·09	0·394	1·400	1·316	1·227	1·171	1·113
1·175	21·4	35	34·42	122·32	114·92	107·22	102·28	97·26	0·404	1·437	1·350	1·260	1·202	1·143
1·180	22·0	36	35·39	125·76	118·16	110·24	105·17	100·00	0·418	1·484	1·394	1·301	1·241	1·180
1·185	22·5	37	36·31	129·03	121·23	113·11	107·90	102·60	0·430	1·529	1·437	1·340	1·279	1·216
1·190	23·0	38	37·23	132·30	124·30	115·98	110·63	105·20	0·443	1·574	1·479	1·380	1·317	1·252
1·195	23·5	39	38·16	135·61	127·41	118·87	113·40	107·83	0·456	1·621	1·523	1·421	1·355	1·289
1·200	24·0	40	39·11	138·98	130·58	121·84	116·22	110·51	0·469	1·667	1·567	1·462	1·395	1·326

verfuhren Lunge und Marchlewski im Allgemeinen gerade so, wie Lunge und Isler bei den analogen Bestimmungen für Schwefelsäure (S. 259). Die Abwägung der Salzsäuren geschah meist in Winkler'schen Hahnpipetten; für die concentrirtesten, stark rauchenden Säuren wurde sie in zugeschmolzenen Glaskügelchen vorgenommen. Die erreichte Genauigkeit in den Volumgewichtsbestimmungen betrug mindestens ± 0,0001. Die Volumgewichte sind mittelst der Formel von Kohlrausch auf Wasser von 4° und den leeren Raum reducirt. Die Analyse der Säure geschah durch Titriren mit einer etwa $^1/_5$-Natronlauge, welche auf etwa $^1/_5$-Salzsäure gestellt war, deren Titer theils durch Natriumcarbonat, theils durch Bestimmung des Chlorsilbers ermittelt wurde. Die grössten Abweichungen im gefundenen Procentgehalt bei diesen Titrationen mit $^1/_5$-Natronlauge betrugen für die concentrirtesten Salzsäuren ± 0,04 Proc.

Bekanntlich hält es im technischen Betriebe auf, wenn man die sehr häufigen Beobachtungen mit dem Aräometer in Ermangelung eines leicht anwendbaren Reductionsfactors genau bei der Normaltemperatur (15°) anzustellen hat. Lunge und Marchlewski (l. c.) haben desshalb eine kleine Tabelle aufgestellt, mittelst welcher man bei Beobachtungen zwischen 13 und 17° (jedenfalls auch noch etwas über und unter diesen Grenzen) die gefundenen Volumgewichte auf 15° zurückführen kann, indem die in dieser Tabelle angeführten Grössen bei Beobachtungen unterhalb 15° für je 1° abgezogen, bei Beobachtungen oberhalb 15° zugezählt werden.

Spec. Gew.	1·000—1·040 :	± 0·0002
- -	1·041—1·085 :	0·0003
- -	1·086—1·120 :	0·0004
- -	1·121—1·155 :	0·0005
- -	1·156—1·200 :	0·0006

Diese Zahlen sind genauer als die in Lunge's „Taschenbuch f. Sodafabrikation" S. 124 und 125 gegebenen, welche hauptsächlich die Correction für erheblich von 15° abweichende Temperaturen bezwecken und für den praktischen Gebrauch der Fabriken auch vollkommen ausreichen.

M. Liebig[1]) bringt für jeden Grad über oder unter 15° bei Ermittelung der Stärke der Salzsäure mittelst Beaumé-Spindeln folgende Correction an:

für Salzsäure von	0—4° Bé.	± 0·07° Bé.
- - -	4—18 -	0·06 -
- - -	18—20 -	0·05 -

Kremers[2]) hat eine Tabelle über Veränderung des Volumgewichtes der Salzsäure durch Temperaturänderungen von 0°—100° (Normaltemperatur 19,5°) mitgetheilt.

[1]) Post, „chem.-techn. Analyse", 2. Aufl. I, S. 768.
[2]) Pogg. Annal. **108**, 115.

Die aus den Thürmen, Trögen oder Bombonnes abfliessende Säure muss für den Verkauf im Sommer 19—20° Bé., im Winter 21—22° Bé. zeigen; für den eigenen Verbrauch (Chlorfabrikation) genügt auch schon eine Säure von 15—18° Bé.

2. Aufgaben und Prüfungen des Betriebes. Die beiden Hauptaufgaben des Betriebes sind: Erzeugung einer möglichst starken Säure und möglichst vollständige Condensation. Bei der gewöhnlichen Darstellung des Sulfates[1]) in den Sulfatmuffelöfen hat man bekanntlich zwei Phasen zu unterscheiden, die durch die nachfolgenden chemischen Gleichungen bezeichnet werden:

$$\text{I. } NaCl + SO_4H_2 = SO_4NaH + HCl.$$
$$\text{II. } NaCl + SO_4NaH = SO_4Na_2 + HCl.$$

Der erste Process erfolgt in der mässig erwärmten Schale (Pfanne) des Ofens, worauf man das gebildete Bisulfat nach Hebung eines Schiebers in die Muffel hinüberdrückt und dort calcinirt. In England hat man auch mechanische Sulfatöfen (Mactear's rotirender Ofen) im Betriebe. Das bei der Fabrikation der Salpetersäure abfallende Bisulfat wird, gemischt mit dem Pfannen-Bisulfat der Sulfatöfen, in der Muffel der letzteren zersetzt.

Früher liess man durch bis 150 m hohe Schornsteine das bei der Sulfatfabrikation entbundene Salzsäuregas zum grossen Theil in die Luft entweichen, da man die Salzsäure meist nur als lästiges Nebenproduct betrachtete, das man auch bei vorgenommener Condensation vielfach wegfliessen liess. Heute, wo bei den Leblanc-Sodafabriken die Soda thatsächlich das Nebenproduct, die Salzsäure neben Schwefelsäure das Hauptproduct ist, das allein noch diese dem Untergange geweihte Industrie lebensfähig erhält, liegen selbstverständlich die Verhältnisse total anders!

In England sind die Sodafabriken schon seit 30 Jahren durch die Alkaliakte gezwungen, ihre Salzsäure bis höchstens 5 % zu condensiren.

Das Pfannengas soll in einem guten Betriebe bis auf $^1/_2$ oder 1 Proc. und zwar als starke Säure gewonnen werden. Die Condensations-Vorrichtungen können in den Einzelheiten vielfach variiren; das Princip einer guten Anlage besteht darin, dass man das relativ kühlere und reichere Pfannengas (das gut $^2/_3$ der ganzen Salzsäure-Production beträgt) getrennt von dem heisseren und unreineren (namentlich auch schwefelsäurehaltigen) Ofengase zunächst in längeren Rohrleitungen und hierauf in Sandsteinthürmchen abkühlt und in letzteren wäscht (Befreiung von Flugstaub und dem grösseren Theile der Schwefelsäure). Alsdann werden die Gase (und zwar wieder Pfannen- und Ofengase getrennt von einander) durch Sand-

[1]) Bekanntlich wird in verschiedenen englischen Fabriken Sulfat auch nach Hargreaves durch Einleiten von feuchtem, lufthaltigem Röstgas in auf 500° erhitztes, in einer Cylinderbatterie in Klümpchenform befindliches Salz dargestellt.

steintröge (wie namentlich in England) oder durch Bombonnes (Tourrils) geleitet. Letztere sind ca. 1 m hohe, mit einander in Verbindung stehende, Wasser enthaltende Flaschen von säurefestem Thon, in welchem das Wasser, aus einem Bombonne in den anderen übertretend, dem Gasstrome entgegenfliesst. Man rechnet nach Lunge[1]) für eine gewöhnliche (kleine) Pfanne (mit 1000—1500 kg tägliche Salzverarbeitung) 35—50, für eine Muffel 70 bis 80 Bombonnes. Aus den Bombonnes gelangt das Gas (und zwar wieder Pfannen- und Ofengas zweckmässig von einander getrennt, jedes in seinem besonderen Thurm) in die Gossage-Schaffner'schen hohen, unten mit Chamottesteinen, oben mit Koks gefüllten, von durch ein Segner'sches Wasserrad vertheiltem Wasser berieselten Koksthürme, wo die Condensation der letzten Reste von Salzsäure erfolgt. Der Koksthurm für Pfannengas gestattet den Gasen directen Austritt in die Atmosphäre, der Thurm für Ofengas hat oben Anschluss an eine zum Kamine führende Abzugs-Rohrleitung.

Die tägliche Betriebs-Controle hat sich nun auf die Prüfung der Stärke der aus den Thürmen, bezw. Trögen oder Bombonnes abfliessenden Säure und auf die wichtige Prüfung der vollständigen Condensation zu erstrecken. Man nimmt in den meisten Fabriken nur einige Male des Tages Proben der condensirten Säure, welche man mit dem Aräometer prüft. Besser ist es jedoch nach Lunge[2]), die aus den Apparaten abfliessende Säure durch einen Glascylinder fliessen zu lassen, in welchem ein Aräometer befindlich ist, so dass man mit einem Blicke sich von der Stärke der Säure überzeugen kann, ohne den Zeitaufenthalt und die Unannehmlichkeit des Probeziehens zu haben.

Wie schon erwähnt, ist von grösster Wichtigkeit die tägliche Controle des Entweichens von uncondensirtem Säuregas. Bei ziemlich feuchter Luft, wie sie in England Regel ist, aber auf dem Continent doch häufig nicht vorhanden ist, kann man schon an dem Aussehen der aus dem Apparat entweichenden Dämpfe bei geübtem Auge einen Schluss auf das Entweichen von Gas ziehen. Zwar sieht man aus den offenen Röhren der Pfannenthürme, welche direct mit der Atmosphäre in Verbindung stehen, auch bei vollkommenster Condensation fortwährend weisse Wölkchen entweichen; diese bestehen aber dann nur aus Wasserdampf, und unterscheiden sich von salzsäurehaltigem Gase dadurch, dass sie sich sofort in der äusseren Luft auflösen und zerstreuen. Die salzsäurehaltigen Gase dagegen bilden dicke, weisse Nebel, welche sich bei feuchterem Wetter als schwerer Schleier auf weite Entfernung hinziehen und lange in dieser Form zusammenhalten. Häufig treten diese Nebel erst auf, wenn das Gas mit der äusseren Luft in Berührung kommt (Lunge l. c. S. 234).

[1]) Handbuch der Sodaindustrie II, 187.
[2]) ibidem, S. 233.

Die Pfannengase, welche ursprünglich nahezu 200° haben und die Ofengase, welche über 300° heiss den Glühofen verlassen, sollen am Eingange zu den Thürmen auf etwa 60° abgekühlt sein, damit letztere ihre Condensationsarbeit mit der nöthigen Wirksamkeit und Vollständigkeit leisten können.

Die englischen Fabrikeninspectoren stellen die Wirksamkeit des Condensationsapparates durch Absaugen von Gasproben aus dem Ein- und dem Austrittsrohr und Ermittelung des Verhältnisses der Salzsäure in beiden fest. Zum Absaugen bedienen sie sich kleiner „Fingerpumpen", d. h. Kautschukbirnen, welche beim Zusammenpressen fast ganz constante Luftmengen ausgeben. Lunge[1]) weist auf die Wichtigkeit der Messung des Cubikinhaltes der austretenden Gase und des beständigen Hindurchleitens eines kleines Theiles derselben durch einen Absorptionsapparat zur Bestimmung der entweichenden Salzsäure hin. Für erstere, schwierig zu erfüllende Aufgabe empfiehlt er das ursprünglich zu diesem Zwecke erfundene Anemometer von Fletcher[2]) oder dessen zweckmässigere Modification von Swan[3]).

Auch die so wichtige continuirliche Entnehmung und Messung von Proben hat nach Lunge (l. c.) grosse praktische Schwierigkeiten und bewährt sich nach ihm am besten eine kleine Gasuhr, welche, um die Corrosion ihrer Theile zu vermindern, hinter dem Absorptionsapparate aufgestellt wird. Ich schlage statt dessen folgendes einfache und seinen Zweck wohl hinlänglich erfüllende Verfahren vor: Man stellt an einem geeigneten Platze je zwei der im Folgenden beschriebenen einfachen Apparate für Pfannengas-Thurm und Ofengas-Thurm auf. Diese Apparate sind einfache gusseiserne Cylinder, welche etwas über $^1/_2$ cbm Inhalt haben und sammt einem an ihnen angebrachten Wasserstandsrohr leicht aus dem in jeder grösseren chemischen Fabrik vorhandenen „alten Material" ausgelesen und entsprechend montirt werden können. Jeder dieser Apparate hat oben ein mit Hahn versehenes Zuleitungsrohr für die anzusaugenden, den Absorptionsapparat passirt habenden Gase und unten je ein mit Hahn versehenes Wasserabflussrohr, sowie ein mit Hahn montirtes Wasserzuflussrohr, welches direct mit der Wasserleitung in Verbindung steht. Man füllt den Apparat zunächst durch Oeffnen des Wasserhahnes und des oberen Gaszuführungshahnes mit Wasser, schliesst ersteren und öffnet alsdann den Wasserabflusshahn, nachdem man das Gaszuführungsrohr in Verbindung mit dem Absorptionsapparate gesetzt hat. Man hat sich auf dem Cylinder durch eine deutliche Marke die Stelle gemerkt, bis zu welcher

[1]) Handbuch der Sodaindustrie II, S. 234.
[2]) Lunge, Handbuch der Sodaindustrie I, 310.
[3]) ibidem, S. 321.

das Wasser ausfliessen muss, um gerade dem Raume von $^1/_2$ cbm zu entsprechen (wobei es auf einige Liter mehr oder weniger nicht sehr ankommt, da die Hauptsache ja die continuirliche Controle bleibt) und weiss durch die tägliche Erfahrung ferner, welche Stellung man dem Wasserausflusshahne zu geben hat, damit in ca. 12 Stunden (also während einer Arbeitsschicht) gerade $^1/_2$ cbm Wasser ausgeflossen sind, also annähernd ebensoviel Gas durch die Absorptionsapparate gesaugt wurden. Man kann zu diesem Zwecke einen Hahnschlüsselzeiger des Wasserabflusshahnes auf einem von 0, 10, 20 bis 90 numerirten Viertelkreisbogen spielen lassen und weiss alsdann durch die Erfahrung genau, auf welche Zahl der Zeiger einzuspielen hat, um aus dem Cylinder in 12 Stunden 500 Liter Wasser annähernd ausfliessen zu lassen. Kurz vor Ablauf dieser Zeit füllt man den zweiten Cylinder mit Wasser, entnimmt aus dem Absorptionsapparate, wenn gerade $^1/_2$ cbm aus dem Cylinder geflossen ist, die die absorbirte Säure enthaltende Flüssigkeit behufs titrimetrischer Bestimmung, schliesst den auf's Neue mit destillirtem Wasser, sehr verdünnter Soda- oder gemessener titrirter Silberlösung beschickten Absorptionsapparat an den mit Wasser gefüllten zweiten Cylinder an und lässt aus diesem ebenfalls innerhalb 12 Stunden 500 Liter Wasser ausfliessen.

Hat man eine derartige continuirliche Aspiration nicht eingerichtet und handelt es sich also um die einmalige, periodisch jeden Tag sich wiederholende Absaugung einer Probe, so benutzt man zur Aspiration zweckmässig den von Lunge[1]) empfohlenen Zwei-Flaschen-Aspirator, dessen eine gefüllte Flasche hoch gestellt wird, während in die leere, tiefer stehende das Wasser der höher stehenden Flasche einfliesst.

Bei Wahl des Absorptionsapparates hat man wohl zu beachten, dass sehr geringe Mengen von Salzsäure nicht allzu leicht durch das Absorptionsmittel vollständig aus dem grossen Gasvolumen festgehalten werden. Beispielsweise würde ein einfaches Durchstreichen der Gasblasen in einer Woulff'schen Flasche nicht zur vollständigen Absorption genügen. Man muss vielmehr eine grössere Berührungsfläche zwischen Gas und Wasser herstellen, wozu u. A. der von Lunge[2]) empfohlene Absorptionsapparat sich gut eignet. Das Gas tritt hier durch ein gewöhnliches, unter dem Wasserspiegel mündendes Rohr ein, während der Austritt durch ein ziemlich langes, weites Rohr erfolgt. Dasselbe ist unten zu einer Kugel aufgeblasen, in welcher verschiedene kleine Löcher angebracht sind; darüber ist das Rohr mit Glasbrocken angefüllt. Es wird bis gerade auf den Flüssigkeitsspiegel niedergeschoben, und der Gasstrom reisst dann etwas Flüssigkeit durch die feinen Löcher mit in die höheren Theile des Rohres, wo das

[1]) Handbuch der Sodaindustrie II, S. 235.
[2]) ibidem, S. 237.

Gas mit der mitgerissenen Flüssigkeit zu Schaum zertheilt und so in innigste Berührung mit derselben kommt. Dieses Rohr muss ziemlich lang sein, weil die Flüssigkeit ziemlich hoch in dasselbe hinaufgesaugt wird. Statt der durchlöcherten Glaskugel kann man auch ein offen endendes Glasrohr, nehmen, das durch einen mit feinen Längsrillen versehenen Kork verschlossen ist.

Was nun die titrimetrische Bestimmung der Salzsäure in der Absorptionsflüssigkeit betrifft, so richtet sich dieselbe nach den angewandten Absorptionsmitteln: destillirtes Wasser, sehr schwache Sodalösung oder eine gemessene Menge schwacher titrirter Silberlösung. Im letzteren Falle muss man immer mit der Gay-Lussac'schen Schüttelmethode austitriren, was also nicht sehr empfehlenswerth ist. Im ersten Falle kann man nach Lunge[1]) die Mohr'sche Methode mit einer gewissen Modification[2]) anwenden. Ein Gehalt von schwefliger Säure findet sich stets, nicht nur in den Schornsteingasen, sondern auch in dem aus dem Condensationsthurme austretenden Gase noch vor der Mischung mit den Feuergasen (durch Einwirkung dampfförmiger Schwefelsäure auf die Kokes-Füllung des Condensationsthurmes). Selbst kleine Mengen schwefliger Säure machen aber eine Chlorbestimmung nach Mohr (mit chromsaurem Kali als Indicator) unthunlich. Lunge (l. c.) versetzt desshalb die auf Salzsäure zu titrirende Flüssigkeit tropfenweise mit Chamäleonlösung, bis eine ganz schwach rosenrothe Färbung eintritt. Alle schweflige Säure ist jetzt zu Schwefelsäure oxydirt, welche bei der grossen Verdünnung durchaus nicht störend wirkt. Man neutralisirt nun mit kohlensaurem Natron, wobei ein Tropfen im Ueberschuss keinen grossen Schaden verursacht, setzt chromsaures Kali zu und titrirt mit Silberlösung. Der unendlich geringe Ueberschuss von Chamäleon hat nichts zu sagen und beeinträchtigt die Schärfe der Endreaction nicht im Mindesten.

Bei der Wichtigkeit, welche gegenwärtig die Salzsäure für die Leblanc-Sodafabriken erlangt hat, sei hier über die praktische Ausbeute eine kurze Mittheilung (aus Lunge's Handbuch der Sodaindustrie II, 238) gemacht. Theoretisch sollten 100 kg reines Chlornatrium liefern 62,36 trockene HCl, oder ausgedrückt in Säure von 21° B. 193 Gewichtstheile oder beinahe 165 Liter. Nimmt man nun ein 93 proc. Kochsalz und einen Salzgehalt von 1,5 Proc. im Sulfat an, so erhält man als mögliche Ausbeute an Salzsäure 176,8 kg oder 151 Liter von 21° B. aus 100 kg angewandtem Salz. Nach Schrader kann man aus 92 proc. Salz statt 175,9 Th. Salzsäure von 21 bis 22° B. in der Praxis bis 145 Th. gewinnen. Aus deutschen Fabriken giebt Lunge (im Jahre 1878) folgendes Ausbringen an: a) von 133 Salz-

[1]) Handbuch der Sodaindustrie II, 236.

[2]) Z. anal. Ch. **1873**, 424.

säure 20° B. aus 100 Sulfat, wobei aber nur 72 Kochsalz, im Uebrigen saures Sulfat als Rohmaterial dienten; b) 140 bis 150 Th. Säure 20° B. auf 100 Th. Kochsalz.

Allhusen erhielt (im Jahre 1864) als Resultat von 6 genauen Versuchen im Grossen von der möglichen Salzsäure:

68,60	Proc.	aus dem Pfannengase.
29,40	-	aus dem Ofengase (Flammofen)
2,00	-	Verlust.

In Garret's Fabrik zu Wigan wurden nach Lunge (l. c.) condensirt:

In den Steintrögen	66,04	Proc.
In darauf folgenden Bombonnes	33,396	-
Im darauf folgenden Kokesthurm	0,562	-
Gefunden im Gase hinter dem letzteren	0,002	-
	100,000	

Selbstverständlich haben seither Ausbeute und Verringerung der Betriebsverluste Fortschritte gemacht.

Die rohe Salzsäure wird in besonderen Fabriken für specielle analytische und technische Zwecke gereinigt (z. B. von Arsen durch Schwefelwasserstoff oder Zinnchlorür, von Schwefelsäure durch Chlorbarium, von Eisenchlorid durch Destillation unter Zusatz von Phosphorsäure u. s. w.)

Näheres über neuere technische Verfahren der Salzsäuregewinnung siehe im späteren Abschnitte „Chlorkalk“ bei „Chlor“.

3. Prüfungen auf Verunreinigungen. Die rohe Handelssäure kann von Verunreinigungen enthalten: Schwefelsäure, schweflige Säure, Chlor, Arsen, Eisen, Thonerde, Kalk, Alkalien, Brom-, Jod- und Fluorwasserstoff; ferner wurden beobachtet Zinn[1]), organische Chloride[2]), Theersubstanzen[3]).

Der Gehalt an Chlor ist auf einen Gehalt der Schwefelsäure an salpetriger Säure gewöhnlich zurückzuführen, Arsenchlorür, sowie Eisenchlorid entstammen der rohen Schwefelsäure. Die gelbe Farbe der rohen Salzsäure rührt von Eisenchlorid, organischer Substanz oder Chlor. Ein Gehalt an Bromwasserstoff[4]) oder Jodwasserstoff ist bei Verwendung eines Natriumbromid, resp. Natriumjodid enthaltenden Kochsalzes möglich.

---

[1]) Von Lohmann (Pharm. Z. **1889**, 275) auch in „reiner“ Salzsäure häufig gefunden.

[2]) Nach Schröder (Arch. Pharm. **85**, 386) ist das Vorhandensein derselben bei unangenehmem Geruch und zu starker Einwirkung auf Chamäleon wahrscheinlich.

[3]) Arch. Pharm. **1887**, 1064.

[4]) Prüfung nach Hager (Pharm. Z. **1887**, 98).

Wir besprechen nunmehr den Nachweis der einzelnen Verunreinigungen, wobei die Krauch'schen Prüfungen, welche sich ausschliesslich auf Acid. hydrochloric. purum conc. beziehen, mit einem * kenntlich gemacht sind.

a) Rückstand *. 10 g hinterlassen beim Verdunsten einen höchst minimalen und kaum wägbaren Rückstand.

Nach Krauch bietet die Herstellung einer absolut chemisch reinen Salzsäure grosse Schwierigkeiten und fand er beim Verdunsten von 50 g in der Porzellanschale stets ca. 1 mg Rückstand (wahrscheinlich Kalk aus dem Porzellangefässe und Schwefelsäure).

b) Schwefelsäure *. α) 5 g werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und Chlorbarium zugegeben; nach 12 Stunden zeigt sich keine Schwefelsäurereaction.

β) 500 g werden langsam auf dem Wasserbade auf ca. 1 ccm verdunstet und im Rückstand etwaige Schwefelsäure (unter Anwendung eines aschenfreien Filters) bestimmt. Es darf dabei nicht mehr als 12 mg $BaSO_4$, entsprechend 1 mg H_2SO_4 pro 100 g Salzsäure, gefunden werden.

Krauch bemerkt hierzu, dass er bei Untersuchung verschiedener Proben Acid. hydrochloric. puriss. des Handels fast kein einziges Muster nach letzterer genauer quantitativer Bestimmung vollständig schwefelsäurefrei gefunden habe. Viele Muster zeigten sogar bei der gewöhnlichen (ersten) Probe durch Verdünnen mit Wasser, also ohne vorheriges Verjagen der Säure, schon Schwefelsäurereaction, was jedenfalls zu beanstanden ist.

Zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure hat man, wenn man das längere Zeit dauernde Abdampfen bei technischen Analysen der Rohsäure vermeiden will, beinahe mit reiner Soda (nicht Ammoniak) zu neutralisiren und dann mit Chlorbarium zu fällen.

c) Arsen[1]). Bei der Wichtigkeit, welche der Nachweis von Arsen in der Salzsäure nicht allein für gerichtlich-chemische Untersuchungen, sondern auch für die verschiedensten analytischen und technischen Anwendungen[2]) bietet', besprechen wir die hierher gehörigen Methoden etwas ausführlicher.

α) Nach Krauch[3]) ist eine Salzsäure, welche die nachfolgende Probe[4]) aushält, für die meisten analytischen Zwecke gut.

---

[1]) Vergl. die ausführlichen vergleichenden Untersuchungen über den scharfen Nachweis von Arsen von Flückiger (Arch. Pharm. **1889,** 1) und die kritischen Bemerkungen von Krauch (Prüfung der Reagentien, 2. Aufl. S. 15) über denselben Gegenstand.

[2]) Hinsichtlich der zahlreichen technischen Anwendungen der Salzsäure vergl. man die Aufzählung in Lunge's Handbuch der Sodaindustrie II, S. 242.

[3]) Prüfung der Reagentien, 2. Aufl. S. 15.

[4]) Näher besprochen von der Pharm. Commission des Deutschen Apotheker-Vereins (Arch. Pharm. **1886,** 945).

10 g werden mit 10 ccm Wasser verdünnt und vorsichtig mit 5 ccm frischem Schwefelwasserstoffwasser im Reagensglase überschichtet; nach einstündigem Stehen, sowohl in der Kälte, als in der Wärme (Arsensäure) entsteht zwischen beiden Flüssigkeitsschichten keine Färbung und kein gelber Ring. Empfindlichkeit = 0,000005 g Arsen in 1 g Salzsäure, also $^1/_{20}$ mg in der Probe.

β) Nach der Pharm. germ. III. wird 1 ccm Salzsäure mit 3 ccm Zinnchlorürlösung (5 Th. krystallisirtes Zinnchlorür werden mit 1 Th. Salzsäure zu einem Brei angerührt, worauf letzterer vollständig mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und filtrirt wird) versetzt. Es darf im Laufe einer Stunde eine Färbung nicht eintreten.

γ) Die Hager'sche Kramatomethode[1]) ist bei grosser Empfindlichkeit rasch und einfach auszuführen. Man verdünnt einige Cubikcentimeter der Salzsäure mit dem zweifachen Volumen Wasser und versetzt mit wenig oxalsaurem Ammoniak. Ein Tropfen der Flüssigkeit wird auf einem (vorher mit nassem Sand blank geriebenen und dann getrockneten) Messingblech eingetrocknet und hierauf nur soweit erhitzt, dass kein Ammoniaksalz zur Verdampfung gelangt. Ein grauer oder bei mehr Arsen rother bis schwarzer Fleck zeigt die Gegenwart des ersteren an.

δ) Ein scharfer Arsennachweis in der Salzsäure wurde auch von Apotheker Schlickum[2]) angegeben. Bringt man ein winziges Kryställchen (0,01 bis 0,02 g) Natriumsulfit in eine Lösung von 0,3—0,4 g Zinnchlorür und 3—4 g Salzsäure, so entwickelt sich neben SO_2 auch SH_2 (in Folge der Reduction der SO_2 durch Zinnchlorür). Ueberschichtet man diese Lösung vorsichtig mit arsenhaltiger Salzsäure, so entsteht — selbst bei $^1/_{20}$ mg arseniger Säure — sofort auf der Grenzlinie beider Schichten ein gelber Ring von As_2S_3, der sich allmählich nach oben verstärkt und bei $^1/_2$ mg arseniger Säure in wenig Minuten die ganze Säureschicht gelb färbt. (Bei Gegenwart von Arsensäure verläuft die Reaction langsamer.) Bedingungen für das Gelingen dieser Probe sind: ein Minimum angewendeten Natriumsulfites und starke Salzsäure, worin Schwefelantimon nicht zur Ausscheidung gelangt.

Man erkennt nach dieser Probe noch $^1/_{20}$ mg arseniger Säure.

Die beiden nachfolgenden Prüfungsvorschriften eignen sich besonders zur Feststellung der absoluten Abwesenheit von Arsen in für gerichtlich-chemische Untersuchungen verwendeter Salzsäure.

ε) Die Methode von Otto[3]). Mehrere Liter Acid. hydrochloric. puriss. des Handels werden nach Zusatz von einigen Körnchen Kalium-

[1]) Pharm. Centr. **1884,** 265; vergl. auch S. 274 dieses Bandes u. Werkes.
[2]) Pharm. Z. **30,** 465; Chem. Ind. **1886,** 92.
[3]) Otto, „Ausmittelung der Gifte". Braunschweig, Vieweg, **1884,** 146.

chlorat und eventuell von soviel Wasser, dass das spec. Gewicht höchstens 1,104 beträgt, in echten Porzellanschalen im Wasserbade eingedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung in dem Marsh'schen Apparat[1]) geprüft. Nach Krauch[1]) ist die zuverlässigste Prüfung auf Arsen die Prüfung im Marsh'schen Apparat.

ζ) Die Gutzeit'sche Probe ist zwar ausserordentlich scharf, indem man mittelst derselben noch $^1/_{1000}$ mg As_2O_3 erkennen kann, allein sie erfordert peinlichstes Einhalten einer ganzen Reihe von Vorsichtsmassregeln[2]). Es soll insbesondere die Wasserstoffentwickelung nur schwach sein. Die Salzsäure muss frei von schwefliger Säure sein, event. von dieser vorher befreit werden durch Brom, das Zink endlich muss absolut chemisch rein sein, da Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff und Antimonwasserstoff das Silbernitratpapier ähnlich dem Arsenwasserstoff verändern.

Flückiger hat bei Gelegenheit seiner schon erwähnten umfangreichen vergleichenden Untersuchungen die Gutzeit'sche Probe als besonders zuverlässig und sehr scharf bezeichnet. Ihre Ausführung geschieht wie folgt:

In ein enghalsiges Kölbchen von 50 ccm Inhalt giebt man 1 g Zinc. metall. puriss. und 4 ccm der vorher auf ca. 7 Proc. verdünnten Salzsäure. In den ca. $1^1/_2$ cm weiten Hals des Fläschchens werden 2 Filtrirpapierscheibchen gesteckt, um durch die Wasserstoffentwickelung mitgerissenen Wasserdampf zurückzuhalten und über die Mündung dreht man ein Stückchen Filtrirpapier, das zuvor mit einem Tropfen einer concentrirten, d. h. vollständig gesättigten Silberlösung, welche mit Salpetersäure wenig angesäuert ist, betupft ist. Die Reaction ist in einem wenig belichteten Raum vorzunehmen. Nach 1 bis 2 stündigem Stehen darf sich auf der mit Silbernitrat betupften Stelle des Papiers kein gelber und auch kein schwarzer Fleck bilden, widrigenfalls Arsen zugegen wäre. Der bei Gegenwart von Arsen entstehende gelbe Fleck wird durch Wasseraufnahme schwarz. Es finden dabei folgende zwei chemische Vorgänge statt:

$$As H_3 + 6 NO_3 Ag = 3 NO_3 H + As Ag_3 (NO_3 Ag)_3.$$

Durch Wasser wird dieses gelbe Silberarsen-Silbernitrat zersetzt:

$$As Ag_3 (NO_3 Ag)_3 + 3 H_2 O = 3 NO_3 H + As (OH)_3 + 6 Ag.$$

Die quantitative Bestimmung des Arsens in der Rohsalzsäure ist für diejenigen Länder von Wichtigkeit, wo man, wie in Italien, zugleich aus Schwefel und Pyriten Schwefelsäure fabricirt. Nach den früher ange-

---

[1]) Näheres über die Vorsichtsmassregeln bei der As-Prüfung im Marsh'schen Apparate theilen mit: Otto, l. c. S. 167; Buchner (Chem. Z. **1887,** 417) und Krauch (Prüfung der Reagentien, 2. Aufl. S. 118).

[2]) Vergl. hierüber u. A. ausser den schon citirten Abhandlungen von Flückiger und Otto (S. 147) Pharm. Z. **1889,** 275 und Krauch, „Prüfung der Reagentien", 2. Aufl. S. 16.

wandten Methoden wurden entweder 20 g der Säure mit schwefliger Säure reducirt, nach dem Austreiben der schwefligen Säure mit kohlensaurem Natrium neutralisirt, mit Natriummonocarbonat versetzt und mit Jod titrirt, oder es ward das mit Schwefelwasserstoff ausgefällte Schwefelarsen nach dem Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff getrocknet und gewogen. Beide Methoden sind nicht einwurfsfrei, bei der letzteren ist man niemals sicher, wirklich reines As_2S_3 zu haben, wesshalb M. Kretzschmar[1]) folgende Methode anwendet.

Man neutralisirt die stark verdünnte Lösung annähernd mit kohlensaurem Natrium, versetzt mit etwas Ammoniak, giebt gelbes Schwefelammonium hinzu, übersättigt mit chemisch reiner Salzsäure und leitet unter Erwärmen im Wasserbade zwei Stunden lang einen starken Strom von Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, nach welcher Zeit die Fällung, welche sonst 15—24 Stunden dauert, beendet ist. Das Schwefelarsen wird ausgewaschen, mit Kalilauge und Chlor oder vortheilhafter mit Kalilauge und Brom in Lösung gebracht, aus schwachsaurer Lösung mit Ammoniak und Magnesiamixtur gefällt und als Magnesiumpyroarseniat bestimmt. Auch diese letztere Form der Bestimmung kann Anlass zur Ungenauigkeit der Resultate geben, da bei zu starkem Glühen die Gefahr des Entweichens von Arsen nicht ausgeschlossen ist, bei zu schwachem leicht ein Theil der Substanz sich der Umwandlung in Pyroarseniat entzieht.

Bekanntlich wurden Buchner's Angaben über abnorm hohen Gehalt der rohen Säuren an Arsenik (vgl. S. 276) von einem ungenannten Industriellen[2]) als durchaus unzutreffend, wenigstens für gut geleitete Fabriken bezeichnet und theilt letzterer aus seinem Laboratoriumsjournale für Salzsäure folgende beliebig herausgegriffene Zahlen mit. In 100 kg Rohsalzsäure sind enthalten: 2,4, 3,1, 10,4, 0,7, 4,7, 5,7, 9,7 g Arsen.

d) Eisen* 5 g, auf 25 ccm verdünnt, zeigen nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumrhodanatlösung keine röthliche Färbung.

Venable[3]) empfiehlt zur Prüfung auf Spuren von Eisen in starken Säuren die blaue Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man salpetersaures Kobaltoxydul mit starker Salzsäure versetzt. Spuren von Eisenoxydsalzen verändern die blaue Farbe dieser Flüssigkeit in grün, während Eisenoxydulsalze ohne Einfluss sind.

Zur quantitativen Bestimmung des Eisens reducirt man mit einem Stückchen Zink, verdünnt mit einer grossen Menge geprüften destillirten Wassers, versetzt mit etwas eisenfreier 20 proc. Mangansulfatlösung und titrirt mit einer Chamäleonlösung, welche ca. 1 g $KMnO_4$ im Liter enthält,

[1]) Chem. Z. **1891,** 269.
[2]) Chem. Z. **1891,** 43.
[3]) Journ. of analytical chemistry **1,** 312; Z. anal. Ch. **1889,** 699.

oder mit einer $^1/_{20}$ Chamäleonlösung (1,582 g im Liter), wovon 1 ccm = 0,0028 g Fe. Gleichzeitig ermittelt man in einem zweiten Versuche die zur bleibenden schwachen Rosafärbung einer dem titrirten Flüssigkeitsvolumen genau gleichen Menge geprüften destillirten Wassers nöthige Anzahl Zehntel-Cubikcentimeter Chamäleon.

e) Schweflige Säure. Krauch setzt zu einer durch Jodstärke schwach blauen Flüssigkeit einige Cubikcentimeter der vorher verdünnten Salzsäure, wobei keine Entfärbung eintreten darf.

Bei Abwesenheit von Chlor und Eisenchlorid kann man schweflige Säure auch durch Schwefelwasserstoff (weisse Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel) oder durch Zinnchlorür (gelber Niederschlag von Zinnsulfür) nachweisen.

f) Gleichzeitige Prüfung auf schweflige Säure und arsenige Säure. Wird zugesetzte Jodlösung entfärbt, so ist eine der beiden Säuren vorhanden.

Man setzt alsdann noch mehr Jodlösung bis zu einem Ueberschuss zu, giesst die Säure in ein Probirrohr, fügt einige Stückchen Zink zu und verschliesst das Rohr lose mit einem Kork, in welchem ein Stückchen Silbernitratpapier eingeklemmt ist; war Arsen vorhanden, so schwärzt sich das Papier in Folge der Bildung von Arsenwasserstoff. Trat keine Schwärzung ein, so prüft man die ursprüngliche Säure noch einmal auf schweflige Säure, indem man erst die Schwefelsäure mit Chlorbarium ausfällt und dann Jodlösung zu der filtrirten Flüssigkeit bis zur Färbung zusetzt. Bei Gegenwart von schwefliger Säure in der ursprünglichen Salzsäure entsteht hierbei eine neue Fällung von schwefelsaurem Baryt.

g) Chlor*. 5 ccm sehr verdünnter frischer Stärkelösung werden mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung und alsdann mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm der vorher mit Wasser verdünnten Salzsäure versetzt: es tritt keine blaue Färbung ein. Ein etwaiger Gehalt des Jodkaliums an Jodat würde sich hierbei durch Blaufärbung vor Zusatz der verdünnten Salzsäure verrathen.

h) Brom und Jod. Man setzt zu der zu prüfenden Salzsäure ganz vorsichtig Chlorwasser und schüttelt mit Chloroform.

4. Die quantitative Bestimmung des Chlorwasserstoffes wird im Fabrikbetriebe, wo der Gebrauch der Aräometer ein so zu sagen alleinherrschender ist, nur selten vorgenommen. Man nimmt diese Bestimmung nach Lunge[1]) vor. 10 ccm der Säure, deren specifisches Gewicht bekannt sein muss, werden mit einer genauen Pipette abgemessen, mit destillirtem Wasser auf 200 ccm verdünnt, davon wieder 10 ccm abgemessen und mit chemisch reiner (chlorfreier) Soda versetzt, bis die Reaction neutral oder

[1]) Lunge's Taschenbuch **1883**, S. 124.

schwach alkalisch geworden ist. Man wird diesen Punkt schnell und ohne wesentlichen Verlust durch Tüpfeln treffen können, wenn man nach dem specifischen Gewicht der Säure deren Gehalt aus der Tabelle S. 301 ermittelt und die entsprechende Menge Sodalösung aus einer Bürette zusetzt. Dann versetzt man mit ein wenig Lösung von neutralem chromsauren Kali und titrirt mit Zehntel-Normal-Silberlösung bis zur deutlichen, aber schwachen, auch nach dem Umschütteln verbleibenden Rosafärbung. Von der verbrauchten Lösung zieht man 0,2 ccm ab. Der Rest, multiplicirt mit 73 und dividirt durch das specifische Gewicht der Salzsäure, giebt deren Procentgehalt an HCl.

III. Salpetersäure und Bisulfat.

Von

Dr. Böckmann.

Ueber das Technische der Salpetersäurefabrikation siehe unter C. Salpetersäure.

A. Chilisalpeter.

1. Vorprüfungen und Prüfungen auf Verunreinigungen, resp. Verfälschungen.

Zur Unterscheidung des Chilisalpeters von anderen Salzen (wie Kochsalz, Glaubersalz, Bittersalz, Sodasalz) dient seine leichte Schmelzbarkeit, das Funkensprühen auf glühender Kohle, die Entwickelung gelbrother Dämpfe mit Schwefelsäure und Kupferspähnen und die Eisenvitriol-Reaction.

Mögliche Verunreinigungen resp. Verfälschungen sind: Kaliumnitrat[1]), Kochsalz, Soda, Glaubersalz, Bittersalz, Kalk, schwere Metalle, Jodid und Bromid, Jodat[2]) und Chlorat.

a) Kaliumnitrat. Prüfung der concentrirten wässerigen Lösung mit Platinchlorid.

b) Chlorid und Chlorat (nach Krauch). Die wässerige Lösung (1 : 20) darf durch Silbernitratlösung nicht verändert werden. Glüht man 1 g des Salpeters schwach, löst die geglühte Masse in Wasser (1 : 20) und fügt einige Tropfen Salpetersäure zu, so darf auf Zugabe von Silberlösung ebenfalls keine Veränderung entstehen.

c) Soda. Aufbrausen mit Säuren.

d) Glaubersalz und Bittersalz. Die Lösung von 3 g in 60 ccm Wasser darf auf Zusatz von Chlorbariumlösung auch nach mehrstündigem

---

[1]) Nach Hagen (Chem. Z. **1891,** 1528) findet man selbst im raffinirten Chilisalpeter zuweilen bis zu 9 Proc. salpetersaures Kali.

[2]) Nach Hagen (ibidem) findet sich Natriumjodat fast stets und in wechselnden Mengen im Chilisalpeter, was bei der Chromat- und Quarz-Glühmethode zu beachten ist.

Stehen in der Wärme keine Veränderung zeigen. Zu einer zweiten Lösung von 3 g Salpeter in 60 ccm Wasser setzt man Ammoniak, Salmiak und phosphorsaures Natron (Bittersalz).

e) Kalk und schwere Metalle (nach Krauch). 3 g geben mit 50 ccm Wasser eine neutrale Lösung, welche auf Zusatz von Ammoniak, oxalsaurem Ammoniak und Schwefelammonium nicht verändert wird. Auch zeigt die wässerige, mit wenig Salzsäure angesäuerte Lösung auf Zusatz von Schwefelwasserstoff keine Veränderung.

f) Jodid, Jodat und Bromid. Einige Gramm Salpeter werden in wenig Wasser gelöst, in der Lösung wird die etwa vorhandene Jodsäure durch Zink reducirt, worauf man mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, verdünnt und mit Schwefelkohlenstoff auszieht.

Beckurts[1]) versetzt eine Lösung einiger Gramme Salpeter in der 20fachen Menge Wasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Jodkalium-Stärkelösung. Auf diese Weise sollen in 1 g Salpeter noch 0,01 mg Jodsäure nachweisbar sein.

2. Technische, summarische Salpeterproben.

Will man auf ganz summarische Weise den ungefähren Gehalt an salpetersaurem Natron rasch ermitteln, so bestimmt man Kochsalz und Wasser (letzteres durch directes Erhitzen bis zum Schmelzen) nach No. 3, nimmt die übrigen Verunreinigungen zu rund 0,5 Proc. an und berechnet die Differenz als Nitrat. Eine derartige rohe summarische Prüfung kann zwar in manchen Fällen Berechtigung und Werth für die analytische Betriebscontrole, niemals aber Anspruch auf Gültigkeit im öffentlichen Verkehr haben.

Etwas genauer ist schon die Methode, nach welcher man Kochsalz, Wasser, in Wasser Unlösliches und Natriumsulfat (nach No. 3) bestimmt und den Salpeter entweder aus der Analysendifferenz oder aus der Gewichtsdifferenz einer zuvor getrockneten, mit Chromat oder Quarzsand (siehe am Schlusse von No. 4) geglühten Probe ermittelt.

In England bezeichnet man diese Gesammtmenge aller fremden Bestandtheile, einschliesslich der Feuchtigkeit, als „Refractionsgrade". Auch heute noch erfolgt der ganze englische und Hamburger Salpeterhandel lediglich nach „Refractionsgraden"[2]). Die Methode hat aber den Nachtheil aller derartigen Differenzmethoden, dass man nicht sicher ist, ob denn die ganze Differenz, resp. der ganze Gewichtsverlust durch Natriumnitrat verursacht wird. Beispielsweise wird hierbei ein Gehalt an Kaliumnitrat ganz übersehen, welcher nach Hagen (S. 315, Nota 1)

[1]) Pharm. Centr. **1886,** 233.

[2]) Alberti u. Hempel (Z. angew. Ch. **1892,** 101).

selbst im raffinirten Salpeter mehrere Procente betragen kann. Nun spielt aber, wie Hagen (l. c.) mit Recht betont, für die Zwecke, für welche der Natronsalpeter Verwendung findet (Herstellung von Salpetersäure, von Sprengstoffen etc.) sein höherer Stickstoffgehalt der Kaliverbindung gegenüber die Hauptrolle und es kann dem Fabrikanten durchaus nicht gleichgültig sein, ob er beispielsweise an Stelle von 9 Proc. Natriumnitrat 9 Proc. Kaliumnitrat erhält, oder ob eine Waare, die nach den Angaben des Handelschemikers 96—97 Proc. salpetersaures Natron enthält, mit dem Nitrometer untersucht nur einen Gehalt von 94—95 Proc. anzeigt.

3. Vollständige Analyse mit Ausnahme der Nitrat-Bestimmung.

a) Feuchtigkeit. Von einer gut durchgemischten, fein zerriebenen grösseren Probe werden 0,8000 g in einem Platintiegel abgewogen und über einer ganz kleinen Flamme vorsichtig erwärmt, so dass der Salpeter eben schmilzt. Bei genügender Uebung trifft man diesen Punkt sehr genau, ohne dass man nöthig hat, die Temperatur dabei zu beobachten. Man lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Das Erwärmen wird bei gleicher Temperatur wiederholt, um sich von der Gewichtsconstanz zu überzeugen.

Oder man trocknet 10 g Chilisalpeter bei ca. 130° im Luftbade bis zum constanten Gewichte.

b. In Wasser Unlösliches. 50 g Chilisalpeter werden im Becherglase abgewogen (auf einer mindestens 0,1 g noch scharf anzeigenden Wage. Zweckmässig benutzt man hierfür die auf S. 185 beschriebene Wage mit 0,02—0,05 g Empfindlichkeit). Man löst in Wasser und filtrirt durch ein Filter, welches durch ein genau gleich schweres zweites Filter (S. 20) tarirt wurde. Der ausgewaschene Rückstand wird gleichzeitig mit dem Tarafilter getrocknet.

Lässt das äussere Aussehen des Filterrückstandes erheblichere Mengen organischer Substanz erkennen, so verbrennt man Filter sammt Unlöslichem, um annähernd den Gehalt an ersterer zu erfahren. (Das vorherige Trocknen des Rückstandes nimmt man alsdann besser bei einer höheren Temperatur, z. B. ca. 120—130° vor, weil sonst an und für sich stets eine geringe Differenz zwischen der Wägung des bei 100° getrockneten und des geglühten — auch ganz von organischen Substanzen freien — Rückstandes sich ergeben wird.)

c) Bestimmung des Chlors, der Schwefelsäure, des Kalkes, der Magnesia und des Natrons. Man löst 5 g auf einem über einer 500 ccm-Flasche stehenden Filter durch Aufgiessen von siedendem Wasser; nach dem Auswaschen bleibt etwa vorhandener Sand auf dem Filter zurück

und wird nach dem Verbrennen des Filters gewogen. Das Filtrat wird nach dem Erkalten auf das Volumen von 500 ccm gebracht, von diesen werden 50 ccm verwandt, um durch Titriren oder Ausfällen mit Silberlösung den Chlorgehalt zu ermitteln, nach welchem man das Chlornatrium berechnet. Weitere 50 ccm werden siedend heiss mit Chlorbarium versetzt, der dabei sich abscheidende schwefelsaure Baryt gesammelt, gewogen und als schwefelsaurer Kalk berechnet. Zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia werden 20 g Salpeter in 1000 ccm siedenden Wassers gelöst, der Kalk durch oxalsaures Ammoniak, die Magnesia durch phosphorsaures Ammoniak in 500 ccm dieser Lösung bestimmt. Das Natron ergiebt sich nach Bestimmung aller übrigen Bestandtheile entweder gleich durch Rechnung, oder auf die Weise, dass man 100 ccm der Lösung von 20 g Salpeter in 1000 ccm Wasser mit Schwefelsäure versetzt, zur Trockne eindampft, den Rückstand glüht, bis das Gewicht des geglühten Rückstandes constant bleibt. Aus dem schwefelsauren Natron wird nach Abzug des schwefelsauren Calcium und Magnesium die Menge des Natrons berechnet. Falls Kali vorhanden, wird natürlich auch dieses abgerechnet.

d) Bestimmung des Kali. Es kann ermittelt werden, indem man den Rückstand der schwefelsauren Salze unter Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser löst und in der Lösung mit Chlorbarium die Schwefelsäure genau bestimmt. Es wird von der Gesammtmenge der schwefelsauren Salze zunächst das vorhandene schwefelsaure Magnesium und Calcium abgezogen und dann das schwefelsaure Kalium und Natrium nach folgender Formel berechnet:

$$N = \frac{S - (A \times 0{,}45919)}{0{,}10419}; \text{ und } K = A - N$$

A bedeutet die Gesammtmenge der schwefelsauren Alkalien, S die an Alkalien gebundene Schwefelsäure, N die Menge des schwefelsauren Natrons und K die des schwefelsauren Kali.

4. Die Nitrat-Bestimmung.

Es kann nicht Zweck dieser Anleitung sein, alle sehr guten, guten, ziemlich guten und schlechten Methoden, welche für die Bestimmung der Salpetersäure im Salpeter vorgeschlagen wurden, hier zu beschreiben oder auch nur vollzählig zu citiren. Die nachfolgende Aufstellung soll also nur einen Ueberblick gewähren, ohne auf Vollständigkeit irgendwie Anspruch zu erheben.

I. Reductionsmethoden zu Stickoxyd.

A. Messen des Stickoxydes.

1. Nitrometrische Methode von Lunge[1]) (siehe unten).
2. Methode Schlösing-Grandeau[2]), verbessert von P. Wagner[3]) (siehe unten).

B. Titrimetrische Bestimmung des zu Salpetersäure mit H_2O_2 oxydirten Stickoxydes.

Methode von Wilfarth[4]).

II. Alkalische Reductionsmethoden zu Ammoniak.

1. Methode von Stutzer[5]) (Natronlauge und Aluminiumdraht. Letzterer bezogen von der Aluminium- und Magnesium-Fabrik zu Hemelingen bei Bremen; nur Aluminium nach dem alten Verfahren ist hierzu brauchbar).
2. Methode von Sievert[6]) (Reduction mit staubfeinem Zink- und Eisenpulver in alkoholischer Kalilösung).

III. Saure Reductionsmethoden zu Ammoniak.

1. Methode von Ulsch[7]) (Reduction durch Ferrum hydrog. reductum und verdünnter Schwefelsäure und Abdestilliren des Ammoniaks aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Flüssigkeit). (Beschreibung der Methode siehe unten.)
2. Methode von Schmitt[8]) (Reduction durch Eisessig und ein Gemisch von Zink- und Eisenstaub).
3. Die Hildesheimer Modification[9]) der Methode von Jodlbauer[10]) (Reduction durch Phenolsulfonsäure, Zinkstaub und Quecksilber).
4. Förster's Methode[11]) (Reduction durch Sulfosalicylsäure, Natriumhyposulfit und Quecksilber.)

---

[1]) Chem. Ind. **1881,** 347.

[2]) Grandeau, agriculturchemische Analyse S. 31.

[3]) Chem. Z. **1883,** 1710; **1884,** No. 37.

[4]) Z. anal. Ch. **1888,** 411.

[5]) Z. angew. Ch. **1890,** 695.

[6]) Die Art der Ausführung der Sievert'schen Methode an der Versuchsstation Münster ist von Fricke (Z. angew. Ch. **1891,** 240) beschrieben worden.

[7]) Chem. Centr. **1890,** II, S. 926; Z. angew. Ch. **1891,** 241.

[8]) Chem. Z. **1890,** 1410; Z. angew. Ch. **1891,** 240.

[9]) Von Sullwald in Chem. Z. **1890,** 1674 beschrieben.

[10]) Beschreibung siehe im Abschnitte „Handelsdünger".

[11]) Chem. Z. **1889,** No. 15; **1890,** 1674.

IV. Bestimmung der Salpetersäure durch Ermittelung des Wasserstoff-Deficites.

Methode von Ulsch[1]). (Man lässt eine bestimmte Menge Schwefelsäure ein Mal auf stark verkupfertes Eisen allein, das andere Mal auf dieses und die Nitratlösung einwirken und misst in beiden Fällen den entwickelten Wasserstoff im Nitrometer.)

V. Zersetzung mit Salzsäure.

1. Methode von Förster[2]) (3maliges Abdampfen von 2—3 g bei 150° getrocknetem Salpeter mit 25 ccm 19 proc. Salzsäure im geräumigen Porzellantigel auf dem Wasserbade und Wägung des bei 150° getrockneten Chlorides. Stickstoff = hierbei sich ergebender Gewichtsverlust des trockenen Salpeters × 0,5283.)
2. Methode von Gowan[3]) (Zersetzen mit Salzsäure und Auffangen des entstehenden NOCl und Cl in Jodkalium.

$$HNO_3 + 3\,HCl = Cl_2 + NOCl + H_2O \quad . \quad 1\,HNO_3 = 3\,Cl.)$$

VI. Glüh-Methoden.

1. Chromat-Methode
2. Quarz-Methode

siehe weiter unten.

VII. Verbrennungsmethoden mit Natronkalk und sonstigen Zusätzen (analog der Will-Varrentrapp'schen Methode).

1. Methode von Arnold[4]) (Glühen mit Natronkalk, Natriumhyposulfit und Natriumformiat).
2. Methode von Houzeau[5]) (Glühen mit Natronkalk, Natriumhyposulfit und Natriumacetat).
3. Methode von Boyer[6]) (Glühen mit Natronkalk, Calciumoxalat und Schwefel).

Die ganz ausserordentliche Wichtigkeit der exacten Gehaltsermittlung des Chilisalpeters für Industrie und Agriculturchemie zwang uns zu dieser wenigstens summarischen Aufzählung der bekannteren Methoden für diesen Zweck. Nähere Besprechung finden im Folgenden der Reihe nach die Methode von Ulsch, die nitrometrische Methode von Lunge, das von

[1]) Z. anal. Ch. **1891,** 175.
[2]) Chem. Z. **1890,** 509.
[3]) Chem. N. **63,** 245; Z. ang. Ch. **1891,** 557.
[4]) Chem. Z. **1885,** 715.
[5]) Chem. Z. **1885,** 998.
[6]) C. r. **1891,** 503 nach Chem. Z. Rep.

Wagner verbesserte Verfahren von Schlösing-Grandeau und die Chromat- und die Quarz-Glüh-Methode[1]).

Da man bei dem übergrossen Reichthum der Methoden zur Bestimmung des Nitratgehaltes von Salpeter und bei der grossen Meinungsverschiedenheit über die beste Methode oder die besten Methoden von einem Handbuche der technisch-chemischen Analyse die Aeusserung eines selbständigen Urtheils erwarten wird und darf, so fassen wir unsere Ansicht dahin zusammen: die nitrometrische Methode von Lunge ist sehr empfehlenswerth, aber an Genauigkeit und Einfachheit der Ausführung ist ihr die Methode von Ulsch entschieden ebenbürtig. Die Methode Schlösing-Grandeau-Wagner ist in der Wagner'schen Modification jedenfalls weit einfacher, als im Allgemeinen ihr Ruf besagt und wird nicht nur im Wagner'schen Laboratorium, sondern auch vielfach in anderen agriculturchemischen und technischen Laboratorien mit bestem Erfolge gehandhabt. Die Ulsch'sche Methode endlich halten wir namentlich in der von uns beschriebenen Modification für die einfachste aller Methoden und empfehlen sie für die regelmässigen technischen, agricultur- und handelschemischen analytischen Bestimmungen, ohne dass wir desshalb die Vorzüge des so trefflichen Nitrometers im Geringsten schmälern wollen. Auch Fricke[2]) giebt bei seiner kritischen Besprechung der Salpeterbestimmungs-Methoden der Ulsch'schen Methode den Vorzug, während Hagen[3]) allerdings ebenso entschieden die Lunge'sche Methode allen anderen vorzieht und Frühling[4]) die Methode Schlösing-Grandeau-Wagner empfiehlt, während Lunge[5]) auf Fehlerquellen in der Ulsch'schen Methode hinweist, die Alberti und Hempel[6]) als irrthümlich angenommene bezeichnen. Jedenfalls gebührt Fricke in Münster und dem chemischen Laboratorium von Alberti und Hempel in Magdeburg das Verdienst, die Vorzüge der Ulsch'schen Methode, die wir mit den Genannten als Zukunftsmethode des Salpeterhandels betrachten, den Fachgenossen gezeigt zu haben und Alberti und Hempel haben sich in ihrer neuesten Mittheilung[7]) das weitere Verdienst erworben, die Frage der Beseitigung der im grossen englischen und Hamburger Salpeterhandel und in Folge dessen natürlich

[1]) Alberti u. Hempel (Z. angew. Ch. **1892,** 103) bezeichnen mit Recht die Chromat- und die Quarz-Methode als zu einer allgemeinen Anwendung ungeeignet und betonen, dass dieselben in ihrer Ausführung sehr peinlich und langwierig sind und bei Gegenwart von Jodat unrichtige Resultate liefern.

[2]) Z. angew. Ch. **1891,** 239.

[3]) Chem. Z. **1891,** 1528.

[4]) Chem. Z. **1891,** 1559.

[5]) Z. angew. Ch. **1891,** 633.

[6]) Z. angew. Ch. **1892,** 103.

[7]) ibidem.

auch in den Hamburger und Magdeburger Handelslaboratorien noch allgemein geltenden und angewandten Differenz-Methode und Refractionsgrade (S. 316) in Fluss gebracht zu haben. Alberti und Hempel heben mit Recht hervor, dass es eine Pflicht aller betheiligten Chemiker sei, für einen so bedeutenden Handelsartikel, wie Chilisalpeter[1]) sichere und allgemein anwendbare Bestimmungsmethoden unter Aufgabe der Differenzmethode festzusetzen.

Es freut den Herausgeber, dass seine hier kundgegebene Ansicht (Wahl der geeignetsten drei Methoden und Bevorzugung der Ulsch'schen Methode als der zweckentsprechendsten) sich im Wesentlichen mit der bei Abfassung seines Manuscriptes ihm noch nicht bekannten neuesten ausführlichen Mittheilung von Alberti und Hempel deckt.

Wir führen hier noch die Schlussfolgerungen dieser beiden Chemiker an, welche sie aus ihrer analytischen Prüfung der in Rede stehenden Frage ziehen und welchen wir uns vollkommen anschliessen.

1. Die zur Untersuchung von Chilisalpeter noch vielfach angewendete indirecte Differenzmethode (Bestimmung der Refractionsgrade) muss vollständig aufgegeben werden. Dieselbe liefert äusserst ungenaue Resultate und ist vom Standpunkte des Chemikers aus die Anwendung derselben nicht länger zu rechtfertigen.

2. Die directen Bestimmungsmethoden des Stickstoffes im Chilisalpeter mit dem Lunge'schen Nitrometer, nach der von Wagner verbesserten Schlösing-Grandeau'schen Methode und nach der Ulsch'schen Vorschrift geben genaue Resultate und ist die Einführung einer dieser Methoden anzustreben.

3. Bei denjenigen Chilisalpetern, welche für landwirthschaftliche Zwecke verwandt werden, ist im Attest nur der Gehalt an Stickstoff anzugeben, jedenfalls die unrichtige Umrechnung auf salpetersaures Natron nur in Ausnahmefällen unter Vorbehalt zu gestatten.

4. Für die Untersuchung von Chilisalpetern, welche in der Technik Verwendung finden, ist, neben der directen Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff, die Bestimmung der verunreinigenden Bestandtheile erforderlich und wird eine genaue Analyse unter Berücksichtigung der vorhandenen Kaliverbindungen nothwendig sein.

Methode von Ulsch, modificirt vom Herausgeber.

Unsere Modificationen beziehen sich auf die Grösse des Reductionskolbens (welcher zugleich auch Destillationskolben ist), auf intensivere Luftkühlung und Fortfall aller sonstigen Kühlung bei der Destillation, auf Wegfall der das Mitreissen von alkalischer Flüssigkeit in das Destillat ver-

[1]) Im Jahre 1890 wurden nach Europa 952 Millionen kg Chilisalpeter importirt!

hütenden besonderen Kugelröhre, auf Wegfall des Zurücktitrirens, auf Art des Absorptionsgefässes, auf die Menge des Absorptionsmediums, auf die Stärke der zum Titriren verwendeten Schwefelsäure und endlich auf die Verdoppelung der von Ulsch, resp. Fricke angewendeten Menge Substanz, Zersetzungsschwefelsäure, Eisenpulver und Natronlauge, wie solches von Alberti und Hempel[1]) bereits früher empfohlen wurde. Der Kern der vortrefflichen Ulsch'schen Methode bleibt hierbei völlig unverändert.

Zunächst hat man sich zu bereiten: 1. verdünnte Schwefelsäure (durch Mischen von 2 Vol. Wasser mit 1 Vol. conc. Schwefelsäure); 2. Natronlauge von 1,25 spec. Gewicht aus völlig stickstofffreiem Natronhydrat; 3. die zum Titriren verwendete Schwefelsäure, deren Stärke ich derart wähle, dass 50 ccm derselben genau 0,500 g chemisch reines Natriumcarbonat neutralisiren. Man kann diese Säure durch 10fache Verdünnung der auf S. 154 besprochenen Säure erhalten. Zu ihrer directen Herstellung vermischt man 10 Liter Wasser mit etwa 60 ccm gewöhnlicher conc. Schwefelsäure, prüft die Stärke mit 0,5 g Soda und berechnet hieraus den noch nöthigen Zusatz von Wasser (oder Säure).

Sodann werden von den gut durchgemischten und im Porzellanmörser noch etwas zerriebenen Durchschnittsproben der verschiedenen zu analysirenden Salpetermuster je 20,000 g abgewogen, zu 1000 ccm aufgelöst und hiervon 50 ccm (= 1,000 g Salpeter) in einen runden, geräumigen Glaskolben von gut 1 Liter Capacität (bis zum Halse) fliessen gelassen. Die Länge des Kolbenhalses betrage gut 10, seine lichte Weite etwa $2^3/_4$ bis 3 cm. Hierauf giebt man zunächst je 1 g Ferrum hydrog. reductum und dann 20 ccm der verdünnten Schwefelsäure (1 : 2) in die einzelnen Kolben und setzt auf jeden Kolben der besseren Vorsicht halber einen gewöhnlichen Glastrichter. Unbedingt nöthig ist das Aufsetzen dieser Trichte aber nicht, da bei den gewählten Dimensionen der Kolben ein Verlust durch Verspritzen bei lebhafterer Gasentwicklung völlig ausgeschlossen ist Man stellt nun zur Unterstützung der Gasentwicklung, wenn dieselbe nicht oder nicht mehr lebhaft genug ist, die Kolben auf Asbestplatten und erwärmt bei mässiger Flamme, so dass nach etwa 4 Minuten die Flüssigkeit in ruhiges Sieden kommt; dieses unterhält man noch etwa 6 Minuten, worauf die Reduction beendet ist.

Man lässt nun, falls man die Trichter aufgesetzt hatte, zuerst ein wenig abkühlen, damit das durch die Trichter eingegossene Wasser erstere nicht zerspringen mache, lässt alsdann etwa 150 ccm Wasser zufliessen und übersättigt mit 50 ccm der oben genannten Natronlauge. Hierauf spült man noch mittelst der Spritzflasche, indem man den Kolben rasch

[1]) Z. angew. Ch. **1891**, 398.

im Kreise dreht, alles etwa an der oberen inneren Wandung Hängende zur etwas dicklich gewordenen Flüssigkeit herab. Man giebt nun in jeden Kolben einige Körnchen Zinkpulver hinzu und stellt den einfachen Destillationsapparat wie folgt zusammen. Der Destillationskolben kommt auf einen gewöhnlichen, mit Asbestplatte bedeckten Dreifuss und wird geschlossen durch einen vollkommen dicht sitzenden Kautschukstopfen, durch welchen das in gewöhnlicher Weise gebogene Gasabführungsrohr führt. Der im Stopfen senkrecht sitzende Theil dieses Glasrohres hat eine Länge von 14—15 cm, wovon über dem Stopfen gut 10—12 cm herausragen, der nach abwärts zum Absorptionsgefäss gebogene Theil dieses Rohres hat eine Länge von etwa 7 cm. Man dreht (wegen der bedeutenden Länge des in die Absorptionsschüssel tauchenden zweiten Rohres) dieses Gasabführungsrohr nicht rechtwinklig zu dem Absorptionsgefäss, sondern parallel zu ihm laufend und verbindet mittelst eines ca. 10 cm langen Stückes Kautschukschlauches mit diesem Rohre (und zwar so, dass unter dem Kautschuk Rohr an Rohr unmittelbar stösst) das in die Absorptionsschüssel tauchende Rohr, das zunächst etwa auf eine Länge von 7 cm die geradlinige Fortsetzung des abwärts gebogenen Theiles des Gasabführungsrohres bildet, um dann in rechtwinkligem Bogen 50—60 cm lang in die Absorptionsschüssel geführt zu werden. Letztere ist eine gewöhnliche irdene Schüssel von etwa 800 ccm Capacität, die mit $^1/_4$ Liter destillirtes Wasser (zur Noth genügt auch klares Brunnenwasser) beschickt wird. In dieses Wasser giebt man etwa 2 Tropfen ziemlich concentrirter Lackmustinctur (500 g Lackmus lässt man mit 1 Liter destillirten Wassers 24 Stunden in einer irdenen Schüssel stehen, giesst die starke Lackmuslösung vorsichtig vom Bodensatze ab und bewahrt sie in mit Kork verschlossenen Fläschchen, die ein Luftzuführungsrohr und ein Ausgussrohr für die Tinctur haben). Die Flüssigkeit muss ziemlich schwach, aber deutlich blau gefärbt sein. Nun setzt man aus der über der Absorptionsschüssel stehenden Bürette vorsichtig einen Tropfen der titrirten Schwefelsäure (von genannter Stärke) hinzu und prüft mit empfindlichem Lackmuspapier (S. 113 u. 146) auf neutrale Reaction der Flüssigkeit. Ist dieselbe, event. unter Zusatz eines weiteren kleinen Tropfens erreicht, so beginnt nach dem höchst genauen Einstellen der Säure mittelst Schwimmers (und Loupe) auf Null sofort auf den Asbestplatten das Erwärmen des durch ausgeschiedenes Eisenoxydul- und Eisenoxydhydrates grünbraun gefärbten, etwas dickflüssigen, aber absolut ruhig, ohne Stossen destillirenden Kolbeninhaltes. Ein Chemiker oder Gehülfe kann sehr gut vier solcher Destillationen gleichzeitig ausführen und (mit Einschluss des zeitweise nothwendigen erneuten Zufliessenlassens von Säure aus den Büretten) scharf überwachen. Ist der Gehalt an Salpeter (wie bei technischen Betriebsanalysen) im Voraus dem Analysirenden ziemlich genau bekannt, so dass man gut 90 Proc.

sämmtlicher zu verbrauchender titrirter Schwefelsäure von Anfang an aus der Bürette hinzufliessen lassen kann, so kann man auch 6 Destillationen gleichzeitig in Angriff nehmen.

Sowie nun bei der Destillation die saure Flüssigkeit durch das Ammoniak jeweils wieder neutralisirt ist, verräth sich das neu hinzuströmende Ammoniak auf das Schärfste durch bläuliche Gasstreifen, die an der Ausmündungsstelle des Rohres in der röthlichen Absorptionsflüssigkeit in die Höhe steigen und letztere, wenn nicht neue Säure aus der Bürette hinzugelassen wird, bald schwach bläulich-röthlich färben. Doch auch dann ist noch absolut keine Gefahr für Ammoniakverlust, wenn man nur sofort jetzt für neuen Säurezufluss sorgt, wobei man stets durch Prüfung mittelst empfindlichen Lackmuspapieres auf neutraler Reaction möglichst hält. Gegen das Ende erwärmt sich die Flüssigkeit in der Absorptionsschüssel merklich, ohne dass man desshalb die geringste Besorgniss für verflüchtigendes Ammoniak haben müsste. Wenn schliesslich einige Minuten lang kein weiterer Zufluss von titrirter Schwefelsäure aus der Bürette nöthig war, so nimmt man das Glasrohr aus dem Absorptionsgefäss heraus, überzeugt sich durch den Geruch von dem völligen Freisein des Wasserdampfes von Ammoniak und unterbricht die Destillation.

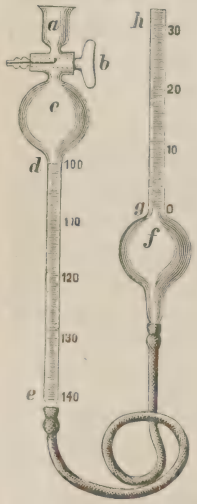
Da bei den angegebenen Dimensionen des Destillationskolbens der siedende Flüssigkeitsspiegel ca. 18 cm unter dem Gasabführungsrohr sich befindet, so entfällt hiermit jede Gefahr des Mitgerissenwerdens von alkalischer Flüssigkeit. Wie man sich leicht durch Prüfung mit empfindlichem Lackmuspapier nach beendeter Destillation überzeugen kann, zeigen die an dem inneren Röhrenende des Stopfens condensirten Wassertropfen stets neutrale Reaction.

Bei Zugrundelegung unserer titrirten Säure und der angewandten Substanzmenge (1,0 g) hat man die verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelsäure mit 1,597 bei Natronsalpeter und mit 1,899 bei Kalisalpeter zu multipliciren, um den Procentgehalt an Natrium-, resp. Kaliumnitrat zu finden. 1 ccm unserer titrirten Schwefelsäure entspricht 0,00263 g N, 0,00320 g NH_3, 0,01014 g N_2O_5, 0,01597 g $NaNO_3$ und 0,01899 g $KaNO_3$. 100 Th. Natronsalpeter geben 20,00 Proc., 100 Th. Kalisalpeter 16,81 Proc. Ammoniak und enthalten 16,47 Proc., resp. 13,84 Proc. Stickstoff. Für chemisch reinen Natronsalpeter wird man bei unserem Versuche 62,6 ccm und für chemisch reinen Kalisalpeter 52,65 ccm titrirter Schwefelsäure brauchen. Man wendet zweckmässig in $^1/_{10}$ ccm getheilte Glashahn-Büretten von 100 ccm an, doch genügen auch selbstverständlich gewöhnliche, in $^1/_{10}$ getheilte Mohr'sche 50 ccm-Büretten. Man möge nur die übrigen Bestimmungen (Refractionsgrade und event. Kalibestimmung) vor der Stickstoffbestimmung machen, um auf alle Fälle vor einem grösseren Irrthum in Abschätzung der nöthigen titrirten Schwefelsäure bewahrt zu bleiben. Hat man dann

sicher über 50 ccm titrirter Säure zu verbrauchen, so lässt man eine ganze Bürettenfüllung von 50 ccm vor Beginn der Destillation in die Absorptionsschüssel fliessen, füllt von Neuem auf Null auf und beginnt dann den Versuch.

Man hat für diesen Versuch mindestens auf 0,05 ccm, besser auf 0,025 ccm genau abzulesen. Die Resultate sind — auch in den Händen technischer Gehülfen, die ja nicht nur in Fabriken, sondern auch in grossen, mit Specialanalysen viel beschäftigten Handelslaboratorien etc. häufig Verwendung finden — äusserst scharf bei nur einiger Achtsamkeit und Uebung und sollen nicht mehr als höchstens ± 0,05 ccm Säure (entsprechend in unserem Falle ± 0,08 Proc. Natronsalpeter und ± 0,09 Proc. Kalisalpeter) bei Controlanalysen differiren. Bei Anwendung von in $^1/_{20}$ ccm getheilten Büretten kann man diesen Maximalfehler leicht auf die Hälfte reduciren. Diese Genauigkeit stimmt vollkommen mit den von Fricke[1]) für die ursprüngliche Ulsch'sche Methode mitgetheilten Zahlen überein. Fricke fand für chemisch reinen Natronsalpeter (N-Gehalt 16,47 Proc.) 16,45 und 16,44 Proc. Stickstoff, also eine Abweichung von —0,02 und —0,03 Proc. vom richtigen Gehalt, entsprechend einer Differenz von —0,12, resp. —0,18 Proc. Natronsalpeter, während die beiden Versuche untereinander um 0,01 Proc. N oder 0,06 Proc. Natriumnitrat differirten. (Vgl. auch die von Lunge mitgetheilten Controlanalysen mit seinem Nitrometer für Salpeter. (S. 328.)

Fig. 53.



Die Lunge'sche Methode mittelst Nitrometer.

Lunge bringt sein Nitrometer (S. 63) in etwas veränderter Gestalt (Fig. 53) für die Analyse des Salpeters in Anwendung.

Das Instrument ist in dieser Modification als „Nitrometer für Salpeter“ allgemein bekannt.

a ist der Einlauftrichter, *b* der Dreiweghahn, ganz wie bei dem alten Nitrometer eingerichtet, jedoch namentlich der Hahn sehr dickwandig. *c* ist eine dickwandige Kugel, welche beinahe 100 ccm fasst (das Lunge'sche Nitrometer für Säuren ist, weil es höchstens 50 ccm fasst, zur Analyse von Salpeter nicht geeignet). Sie setzt sich in das Rohr *d e* fort, dessen Theilung bei *d* mit dem Striche 100 beginnt und bis 140 ccm geht. (Man wird gut thun, bei einem neuen Instrumente nachzumessen, ob dasselbe bei geschlossenem Hahne wirklich genau 100 ccm bis zur Marke *d* fasst und anderenfalls das Mehr oder Weniger bei jeder Bestimmung in An-

[1]) Z. angew. Ch. **1891**, 241.

schlag zu bringen.) Auf der anderen Seite trägt das Niveaurohr unten eine ebenfalls 100 ccm fassende Kugel *f*, darüber ein Rohr *g h* in gleicher Weite wie *d e*, und ebenfalls in Cubikcentimeter getheilt. (Eigentlich kommt es hier gar nicht auf den Inhalt, sondern nur auf den Verticalabstand der Grade an.)

Um die schwere Quecksilbermasse zu tragen, construirte Lunge einen eigenen Halter, der sich gut bewährt hat. Fig. 54 zeigt ihn von oben gesehen. Es ist ein Arm, an einer verticalen Stange durch einen seitlich aufgeschnittenen Muff stellbar, vorn in einen mit Kork gefütterten Ring auslaufend, welcher so weit ausgeschnitten ist, dass man die Röhren *d e*, resp. *g h* leicht ein- oder ausschieben kann. Während des Gebrauches ist der Ring vorn durch das bewegliche Stück *k* geschlossen, das mit runden Vorsprüngen in entsprechenden Nuthen des Ringes läuft und nach unten (wie die Seitenansicht *k'* zeigt) sich etwas verengert, so dass es nicht herausfallen kann.

Fig. 54.

Die Operation ist folgende. Man wiegt so viel Salpeter ab, dass derselbe bei der herrschenden Temperatur und dem mittleren Barometerdrucke über 100, besser 110—120 ccm Gas abgeben wird. Im Sommer beträgt dies bei Natronsalpter etwa 0,360 g, bei Kalisalpeter etwa 0,440 g. Da der Salpeter nur wenige Procent Verunreinigungen zu enthalten pflegt, so wird man ohne Schwierigkeit den Punkt treffen, wo das entwickelte Gas zwischen den Punkten *d* und *e* abzulesen ist. Man wiegt die Substanz in einem engen Röhrchen, leert dasselbe in den Becher *a* aus, so dass die Substanz ganz auf den Boden des Bechers kommt, und wiegt später das Röhrchen zurück. Nun spritzt man etwa 1 ccm Wasser in den Becher und wartet einige Augenblicke, bis der Salpeter grösstentheils zergangen ist. Bei Kalisalpeter tritt dies nur unvollständig ein; man braucht es aber nicht abzuwarten, denn wenn man bei gesenktem Niveaurohr den Hahn *b* vorsichtig dreht, so spült das darüberstehende Wasser das ungelöste Salz rein hindurch. Es ist kaum nöthig zu sagen, dass vorher der Hahn *b* so gestellt sein muss, dass keine seiner Bohrungen mit *a* communicirt. Man spült mit einigen Tropfen (höchstens $^1/_2$ ccm) Wasser nach und lässt sodann etwa 15 ccm concentrirte reine Schwefelsäure nachlaufen. Natürlich wird viel Wärme entwickelt und die Gasentwickelung beginnt bald. Sie wird wie gewöhnlich durch Schütteln beendigt, was sehr gut geht, so lange noch Quecksilber in *c* steht. Man stellt das Niveaurohr schon vorläufig ziemlich richtig ein, um starke Druckdifferenzen und damit Gefahr einer Undichtheit des Hahnes zu vermeiden. Schliesslich ist das Quecksilber nach *f* hinüber gedrängt und steht theilweise in *g h*. Man lässt mindestens eine halbe Stunde, besser eine Stunde stehen, damit das Instru-

ment die Temperatur des Raumes annimmt und stellt nun die Röhren ein, um ablesen zu können. Die Säureschicht auf dem Quecksilber in *d e* ist ziemlich hoch; aber wenn man das Quecksilber in *g h* um soviel höher als in *e d* stellt, dass auf je 7 Theilstriche der Säure zu letzterem 1 Theilstrich Quecksilber in *g h* zugegeben wird, so wird man das Gas so gut wie genau unter Atmosphärendruck gebracht haben. Um ganz sicher zu gehen, giesst man etwas Schwefelsäure in den Becher *a* und öffnet vorsichtig den Hahn *b*. Jetzt soll nur soviel Säure in das Rohr einfliessen, als dem Ueberdrucke der Säure in *a* entspricht, die übrige Säure wird durch Capillarität im Hahnrohr festgehalten, wenn nicht das Rohr *f g h* zu tief stand. Bei vorsichtigem Oeffnen von *b* sieht man schon an der zu grossen Schnelligkeit des Einlaufens der Säure, ob letzteres der Fall war, und kann durch sofortiges Schliessen von *b* den Versuch retten.

Nachdem Barometerstand und Temperatur zugleich abgelesen wurden, reducirt man das Gasvolumen nach den im 3. Bande mitgetheilten Gasreductionstabellen auf 0^0 und 760 mm Druck, oder man nimmt die Reduction mittelst eines der bekannten Reductionsinstrumente von Winkler (siehe im Abschnitte „technische Gasanalyse") oder von Lunge vor, wenn man überhaupt nicht, was natürlich das Beste ist, sich zu diesen Bestimmungen eines Lunge'schen Gasvolumeters (S. 92) bedient.

Jeder Cubikcentimeter NO entspricht 0,003805 g $NaNO_3$[1]). Hieraus ergiebt sich, wenn a das angewendete Gewicht ist, der Procentgehalt durch die einfache Formel:

$$\frac{0{,}003805 \times 100 \times x.}{a}$$

Es ist gut, sich bei jedem frisch bezogenen Nitrometer davon zu überzeugen, ob es bis zur Marke 100 genau 100 ccm fasst, indem man es nach Lunge umkehrt, Quecksilber bis zur Marke 100 einfüllt, dieses ablaufen lässt und wägt; es soll (auf 0^0 reducirt) 1396 g wiegen. Wenn nicht, so muss man jeder Ablesung entsprechend viel zugeben oder davon abziehen.

Die Genauigkeit der Methode ist befriedigend. Ein gut krystallisirter, trockener Natronsalpeter ergab in vier Versuchen: 99,10%
98,95 -
99,00 -
99,20 -

Chloride und organische Substanzen, in der Menge, wie sie etwa hier vorkommen können, stören nicht.

---

[1]) Vergl. Tabelle S. 97.

Die Methode Schlösing-Grandeau-Wagner.

In ein Kochfläschchen von 250—300 ccm Inhalt, welches durch einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen geschlossen ist, reicht ein 15 ccm fassendes Trichterrohr mit Glashahn. Das untere, eng zugeschmolzene Ende dieses Rohres reicht in den Bauch des Kochfläschchens, nicht bis in die Flüssigkeit. Durch die zweite Oeffnung des Stopfens geht ein Gasleitungsrohr, geeignet gebogen bis in eine mit ausgekochtem Wasser versehene Glaswanne. Ein Gestell hält über der Wanne die Maassröhre, letztere zweckmässig oben mit Glashahn versehen und von oben nach unten in $^1/_{10}$ ccm eingetheilt. In das Kochfläschchen bringt man nun 40 ccm Eisenchlorürlösung (400 g $Fe\,Cl_2$ auf 1 l) und ebensoviel ausgekochte Salzsäure (10 % HCl). Man vertreibt nun durch anhaltendes Kochen und mit der Vorsorge, dass das Trichterrohr stets etwas Salzsäure enthält, die atmosphärische Luft aus dem Apparat. Ist dies in bekannter Weise geprüft, so bringt man das Gasleitungsrohr unter die Maassröhre und in das Trichterrohr 10 ccm einer Normal-Salpeterlösung, die im Liter genau 33 g reines salpetersaures Natron enthält. Der Glashahn wird nun so gestellt, dass die Normallösung langsam in die siedende Eisenlösung tropft. Ist dies bis auf einen kleinen Rest geschehen, so wird das Trichterrohr zweimal mit 10 procentiger Salzsäure nachgespült und die Säure in gleicher Weise wie die Substanz tropfenweise in die siedende Eisenlösung gebracht. Findet keine Entbindung von Stickoxydgas mehr statt, so ist die Operation beendet. Es entstehen in obigem Falle ca. 90 ccm Stickoxydgas. Die Maassröhre wird entfernt und sorgfältig mit untergehaltenem Wasserschälchen in einen entsprechend hohen Glascylinder mit Wasser gebracht. Nun verfährt man mit einer zweiten Maassröhre und ohne dass die Eisenlösung aufhört zu sieden mit einem abgemessenen Theil der Lösung der zu untersuchenden Substanz in gleicher Weise, so mit einer dritten, vierten u. s. f. Probe. Haben die in dem Kühlcylinder sich sammelnden Röhren dieselbe Temperatur erlangt, so liest man das Volumen Stickoxydgas mit Gleichstellung des äusseren und inneren Wasserniveaus ab. Einfache Umrechnung auf das aus der Normallösung gebildete Volumen Gas ergiebt den Gehalt. In dieser Weise ausgeführt ist die Methode sehr einfach und empfehlenswerth, erfordert allerdings einiges Geschick des Analytikers.

Die Chromat- und die Quarz-Glühmethode.

Zu den zum Zweck der Feuchtigkeitsbestimmung (s. S. 317) entwässerten 0,8000 g Substanz werden ungefähr 3 g eines vorher geschmolzenen und nach dem Erkalten fein zerriebenen Gemenges gleicher Theile sauren und neutralen chromsauren Kalis gebracht, hierauf zunächst gelinde, dann stärker erhitzt, bis die Masse gleichmässig schmilzt. Gewichtsverlust $= N_2\,O_5$.

Hierbei dürfen keine kohlensauren Alkalien zugegen sein[1]). Unter ähnlichen Verhältnissen kann man 2 g des Salzes mit der etwa 7fachen Menge von geglühtem kohlensäurefreien Quarzsand oder Quarzpulver 2—4 Stunden erhitzen, so dass der Tiegel lebhaft glüht. Die Feuchtigkeit ist dann natürlich wieder wie bei ersterer Methode bestimmt[2]).

B. Schwefelsäure.

Ihre Prüfung erfolgt nach S. 255.

C. Salpetersäure.

I. Allgemeines.

Dieselbe wird gegenwärtig ausschliesslich durch Zersetzen von Natronsalpeter mit (etwa 60grädiger) Schwefelsäure fabricirt.

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4.$$

Man wendet zweckmässig hierbei einen Ueberschuss von Schwefelsäure an, damit der gebildete Rückstand von Bisulfat noch in leicht flüssigem Zustande bequem aus den Zersetzungsgefässen entfernt werden kann. Verloren ist dieser Ueberschuss nicht, da er bei allen Verwendungen des Bisulfates wieder nutzbar gemacht wird.

Als Zersetzungsgefässe dienten früher in Galeerenöfen auf beiden Seiten derselben eingesetzte Glasretorten. Gegenwärtig wendet man meist Cylinder oder auch Kessel von Gusseisen an. Die Salpetersäure wird in flaschenförmigen, thönernen Vorlagen (Bombonnes oder Tourilles), zweckmässig unter Anwendung des Göbel'schen, in fortwährend erneuertem Kühlwasser liegenden, Zersetzungsgefäss mit Vorlage verbindenden Glasröhrenkühlers, condensirt. Man erhält so eine noch gefärbte Säure von 40 bis 42° B. Gewöhnlich sind zwei Retorten mit zwei parallelen Reihen Tourilles mit einem Plattenthurm verbunden. Soll die Säure nicht für die Schwefelsäurefabrikation dienen, so ist ein Raffiniren derselben mittelst Durchleiten von Luft in die schwach erwärmte Säure nothwendig. Sie wird hierdurch farblos. Die Luft mit den in ihr fortgeführten Gasen wurde früher durch einen kleinen mit Wasser gespeisten Koksthurm, jetzt in der Regel und besser durch einen Lunge-Rohrmann'schen Plattenthum[4]) geleitet, wobei sich eine verdünnte Salpetersäure condensirt. Ebenso lässt man die

[1]) S. Perfoz, Z. anal. Ch. **1862,** 85 und Fresenius, ebendas. 183.

[2]) Märcker und Abesser, Z. anal. Ch. **1873,** 281; ferner Reich, ebendas. **1862,** 86 und Fresenius, ebendas. **1862,** 185.

[3]) Ueber ihre Fabrikation vergl. namentlich Schwarzenberg, Chem. Producte aus unorganischen Materialien (Bolley's chem. Technologie) S. 281—312.

[4]) Z. angew. Ch. **1889,** 603; **1890,** 156.

aus der letzten Vorlage austretenden Gase vortheilhaft noch einen kleinen, mit 60 grädiger Schwefelsäure berieselten Koksthurm passiren, wobei die noch verwerthbaren Oxyde des Stickstoffes in Form von Nitrose absorbirt werden.

Häufig benutzt man gegenwärtig in der Schwefelsäurefabrikation die Abfallsäure der Anilinfabriken, herrührend von der Fabrikation des Nitrobenzols oder auch die gleiche Abfallsäure von der Nitroglycerin-Darstellung. Man führt diese wesentlich aus einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure bestehenden Abfallsäuren, die — namentlich bei der Säure von Nitroglycerin völlig frei von Oeltröpfchen sein müssen — im Glover oder in der Kochtrommel in die Fabrikation ein. Liegen Farbenfabrik und chemische Fabrik nahe genug bei einander, so wird letztere meistens die Abfallsäure als theilweise Zahlung für die zum Nitriren gelieferte concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure zurücknehmen.

Die rauchende Salpetersäure, welche als eine gesättigte Lösung von Untersalpetersäure in weisser rauchender Salpetersäure anzusehen ist, wird durch Zersetzung von 2 Mol. Chilisalpeter mit 1 Mol. Schwefelsäure erhalten, wobei zunächst folgende Reaction vor sich geht:

$$2\,NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4 + NaNO_3.$$

Es wird hierbei also zuerst fast farblose Salpetersäure destilliren und ein aus Bisulfat und Natriumnitrat bestehender Rückstand verbleiben, welcher bei weiterem Erhitzen neutrales Sulfat (und als Zersetzungsproducte der momentan gebildeten Salpetersäure) Untersalpetersäure, Wasser und Sauerstoff liefert[1]). Die Untersalpetersäure wird in der bereits beim ersten Theil des Processes condensirten Salpetersäure absorbirt, wodurch die rothe rauchende Salpetersäure gebildet wird.

Die Zersetzungsgleichung für den zweiten Theil des Processes ist:

$$2\,NaHSO_4 + 2\,NaNO_3 = 2\,Na_2SO_4 + 2\,NO_2 + H_2O + O.$$

Die rothe rauchende Salpetersäure kann man auch dadurch darstellen, dass man je 100 Th. Chilisalpeter und Schwefelsäure von 1,85 spec. Gew. unter Zusatz von $3\frac{1}{2}$ Th. Stärke destillirt.

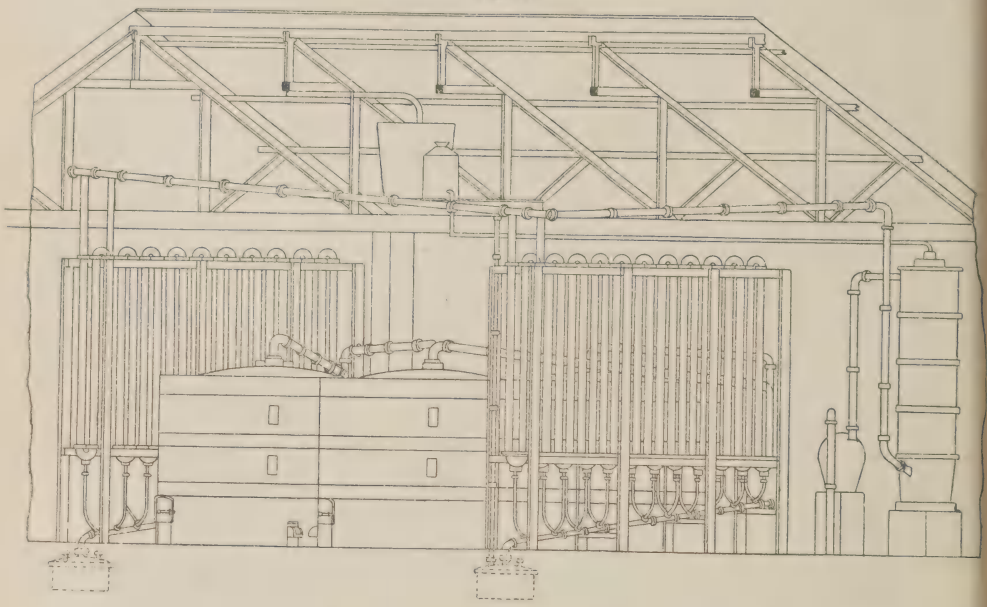
Sehr wichtige Verbesserungen in der Salpetersäurefabrikation hat O. Guttmann[2]) gemacht. Bisher musste man stets sehr langsam destilliren und die Thonvorlagen so kühl als möglich halten, da bei zu starker Erhitzung der Retorte oder des Cylinders die Masse zu kochen und zu schäumen begann, so dass sie in die Ueberlaufsröhren strömte und die-

[1]) Man kann demnach rothe rauchende Salpetersäure auch dadurch herstellen, dass man gleiche Aequivalente Natriumbisulfat und (völlig wasserfreien) Chilisalpeter erhitzt und die Zersetzungsgase in vorgeschlagener conc. Salpetersäure absorbiren lässt.

[2]) Z. angew. Ch. **1890,** 507; **1891,** 238.

selben verstopfte. Bei diesem relativ kühlen und langsamen Gange der Destillation wurden selbstverständlich Untersalpetersäure und Chlor zum grössten Theile in der Säure zurückgehalten. Die flaschenförmigen Tourilles führten weitere bedeutende Uebelstände mit sich. Um eine grosse Kühlfläche zu erzielen, musste man sehr viele Tourilles zu einer Batterie vereinigen, was sehr kostspielig wurde und sehr viel Raum einnahm. Ausserdem war die Form der Tourilles sehr ungünstig für eine wirksame Kühlung und letztere wurde noch durch das Verbleiben der heissen condensirten Säure in den Tourilles bedeutend erschwert. Die eine Zeit lang

Fig. 55.



stark verwendeten Thonkühlschlangen passen noch schlechter dazu als Tourilles, da sie alle Gase im Augenblicke der Bildung condensiren und desshalb sehr schwache und unreine Säure liefern.

Guttmann's neue Condensations-Batterie ist eigentlich nichts Anderes als eine lothrechte Kühlschlange aus Steinzeug der bekannten Rohrmann'schen Fabrik[1]), welches sich so gut verarbeiten lässt, dass die Röhren nur 8 mm Wandstärke haben und natürlich dadurch gegenüber anderen Erzeugnissen eine wesentlich vermehrte Kühlfähigkeit besitzen. Ausserdem

[1]) Firma Ludwig Rohrmann in Krauschwitz bei Muskau (Oberlausitz) ist von Guttmann ausschliesslich zur Erzeugung und zur Ertheilung näherer Auskünfte über das ganze System berechtigt.

ist ihr vorzügliches Verhalten gegenüber dem fortwährenden Wechsel von starker Hitze und in Bewegung befindlicher kalter Luft hervorzuheben. Der Durchmesser der Röhren ist so gewählt, dass er die verhältnissmässig grösste Kühlfläche und doch genügend Raum bietet, um den nicht condensirten Gasen neben der Salpetersäure freien Abzug zu gestatten. Jede Röhre ist abwechselnd oben und unten durch einen Bogen mit dem nächsten Rohre verbunden, und jedes Röhrenpaar mündet in einen Bogen, welcher durch einen Säureverschluss mit einem für je zwei Batterien gemeinsamen Ableitungsrohre verbunden ist, welches wieder in ein Sammelgefäss mündet. Das letzte Rohr der Batterie führt zu einem Lunge-Rohrmann'schen Thurme, wohin auch die aus dem Sammelgefässe aufsteigenden Gase geleitet werden. Wie man ferner aus der Zeichnung ersieht, sind sowohl die Condensations- wie die Ablaufrohre aus 2,5 m langen Stücken hergestellt. Dies vermindert die Anzahl der Kittstellen, eine der Hauptursachen von Sprüngen und fortwährenden Tropfens und giebt dem Ganzen eine grosse Stabilität. Die Anwendung des Lunge-Rohrmann'schen Thurmes mit seiner vorzüglichen Absorptionsfähigkeit ist eine Bedingung des ganzen Verfahrens, wenn man nicht unverhältnissmässige Auslagen für Koksthürme machen will, besonders dort, wo gesetzlich nur eine bestimmte Menge von Säure in den Schornstein entweichen darf, da bei dieser Batterie eine weit grössere Menge von Untersalpetersäure und Chlor nach dem Thurme tritt.

Ferner hat auch Guttmann die Construction der Retorten (die den Cylindern vorzuziehen sind) so geändert, dass das Ueberschäumen verhindert wird und etwa angegriffene Theile bequem ausgewechselt werden, während das Bisulfat selbstthätig abläuft. Ausserdem sind die Retorten in Gruppen zu vier (oder auch in Längsreihen) gekuppelt, so dass ein Minimum an Raum nöthig wird. Mit Hülfe einer solchen Guttmann'schen Batterie kann man die Destillation beliebig heiss treiben, die Salpetersäure wird fortwährend abgeleitet, Untersalpetersäure, Chlor und Wasser bleiben in Gasform und gehen nahezu vollständig in den Thurm. Man erhält eine concentrirte Säure[1]) bis über 94 Proc. Monohydrat und bis unter 1 Proc. Untersalpetersäure. Die Dauer der Erzeugung wird auf mehr als die Hälfte herabgesetzt und beträgt 10 bis 11 Stunden (früher 24 bis 28 Stunden), wobei alle 24 Stunden (früher alle zwei Tage) eine neue Operation beginnen kann.

Die erhaltene Säure hat sich stets frei von Chlor, Jod, Sulfaten etc. erwiesen. Der nach vorsichtigem Abrauchen geglühte Rückstand betrug

[1]) Guttmann betont mit Recht, dass es unter allen Umständen (nicht allein für Zwecke der Sprengstofffabrikation) vortheilhafter ist, direct auf starke Salpetersäure (von 93—94% Monohydrat) zu arbeiten und die Verdünnung mit Wasser dem Käufer selbst zu überlassen.

immer 0,003 Proc. (wovon 0,0002 PbO und 0,0028 Fe_2O_3). Es wird desshalb auch diese so gewonnene Säure nach erfolgtem Austreiben der Untersalpetersäure für Laboratoriumszwecke als chemisch reine Säure mit sehr gutem Erfolg verwendet.

Die chemische Fabrik Griesheim (D.R.P. 59099) bringt, um sofort gereinigte Salpetersäure zu erhalten, zwischen dem Entwickler und einem beliebigen Rückflusskühler ein Sammelgefäss an, in welches alle im Rückflusskühler verflüssigte Säure in möglichst heissem Zustande zurückfliesst und in diesem Zustande erhalten wird. Die niederen NO-Verbindungen und Halogenverbindungen entweichen.

2. Eigenschaften der gewöhnlichen und rauchenden Salpetersäure.

Das Salpetersäureanhydrid ist gleich dem Schwefelsäureanhydrid ein bei gewöhnlicher Temperatur fester, in rhombischen Säulen krystallisirender, bei ca. 30° schmelzender und bei 45—50° siedender Körper, welcher nur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt werden kann.

Von den Hydraten der Salpetersäure sind am wichtigsten: das einfache und das vierfache Hydrat.

Das Salpetersäuremonohydrat ist eine stark ätzende, farblose, an der Luft rauchende, saure, bei —40° fest werdende Flüssigkeit von 1,55 specifischem Gewicht oder 52° B. bei 15°. Es siedet (unter theilweiser Zersetzung) bei 86°. Dabei wird die in der Retorte verbleibende Säure unter fortwährender Erhöhung des Siedepunktes immer wasserreicher, bis zur erfolgten Bildung von

Vierfachem Salpetersäurehydrat. Dasselbe enthält in 100 Theilen 40 Th. Wasser und 60 Th. Salpetersäure (während im Monohydrat auf 14,3 Th. Wasser 85,7 Th. Salpetersäure kommen). Es ist eine farblose Flüssigkeit von 1,42 specifischem Gewicht oder 43° B. Es siedet (bei constant bleibendem Siedepunkt) bei etwas über 120°. Das „doppelte Scheidewasser“ ist vierfaches Hydrat, während das „einfache Scheidewasser“ bei einem specifischen Gewicht von 1,338 (entsprechend 37° B.) auf 1 Aeq. Säure ungefähr 7 Aeq. Wasser enthält.

Salpetersäure, welche mehr oder weniger Wasser enthält, als dem vierfachen Hydrat entspricht, siedet bei einer niedrigeren Temperatur als dieses. Bei der Destillation solcher stärkeren oder schwächeren Säuren erhöht sich der Siedepunkt, erstere geben hierbei, indem sie allmählich schwächer werden bis zur Bildung des vierfachen Hydrates, ein stärkeres Destillat; letztere werden stärker, bis gleichfalls das genannte Hydrat gebildet ist und liefern hierbei ein schwächeres Destillat.

Die rothe rauchende Salpetersäure hat gewöhnlich ein speci-

fisches Gewicht von ca. 1,5 oder 49° B., ist aber nicht selten bedeutend schwächer. Sie kann von den Dämpfen der Untersalpetersäure um so leichter befreit werden, je höher ihr Wassergehalt ist. Setzt man zu rother Säure nach und nach Wasser in kleinen Mengen, so färbt sie sich unter Entwickelung rother Dämpfe erst grün, dann blau, um endlich farblos zu werden. Die Untersalpetersäure zersetzt sich hierbei mit Wasser in Salpetersäurehydrat und (blaue) salpetrige Säure. So lange also noch ausserdem rothgelbe Untersalpetersäure vorhanden ist, muss die Farbe der Flüssigkeit eine grüne sein. Die schliesslich allein noch vorhandene salpetrige Säure zersetzt sich mit mehr Wasser zu Salpetersäurehydrat und Stickoxyd, d. h. die Flüssigkeit wird farblos.

Salpetersäure, welche etwas Untersalpetersäure oder salpetrige Säure enthält, wirkt weit kräftiger oxydirend als reine Säure.

3. Prüfungen der gewöhnlichen Salpetersäure.

a) Die Ermittelung der Stärke erfolgt mit dem Densimeter oder Aräometer unter Benutzung der neuen Tabelle von G. Lunge und H. Rey[1]) (siehe S. 336—338). Hinsichtlich der Details der behufs Herstellung dieser Tabelle für die Bestimmung der Volumgewichte und des Procentgehaltes der Salpetersäuren angewendeten Methoden kann im Allgemeinen auf das bei Salzsäure (S. 300) Gesagte verwiesen werden. Während aber bei der Salzsäure die Proben mit der bekannten Winkler'schen Hahnpipette für die höchsten Concentrationen in Glaskügelchen abgewogen wurden, verwendeten Lunge und Rey für den gleichen Zweck bei der Salpetersäure eine neue sog. Kugelhahnpipette[2]). Die Darstellung von reiner Salpetersäure höchster Concentration erfolgte durch Destillation einer in gewöhnlicher Art dargestellten und gebleichten Säure von 98,7 Proc. Gehalt mit dem doppelten Volumen Schwefelsäuremonohydrat (H_2SO_4) aus einer Retorte im Vacuum. Die Abweichungen der Analysen betrugen selten über ± 0,02, niemals über ± 0,03, die Volumgewichtsbestimmungen stimmen unbedingt bis auf ± 0,0001. Alle Beobachtungen wurden bei 13°, 15° und 17° angestellt und hieraus die Abweichungen der Volumgewichte für ± 1° in der S. 338 folgenden Tabelle verzeichnet.

Ebenso wie bei den Tabellen für Schwefelsäure (S. 260) und Salzsäure (S. 301) sind auch hier die Volumgewichte auf $\frac{15°}{4°}$ und die Luftleere umgerechnet und beziehen sich selbstverständlich ebenfalls auf chemisch-reine Säuren. Während nun die Tabellen für Schwefelsäure und Salzsäure trotzdem in den niederen Gliedern ohne erhebliche Fehler auch für

[1]) Z. angew. Ch. **1891**, 165.

[2]) Dieselbe ist beschrieben im 3. Band der „Untersuchungs-Methoden".

Tabelle der Vol.-Gew. von Salpetersäuren verschiedener Concentration bei 15° C.
(bezogen auf Wasser von 4°).

Volum-Gewicht bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddel	100 Gewichtstheile enthalten					1 l enthält kg				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.
1·000	0	0	0·08	0·10	0·19	0·16	0·10	0·001	0·001	0·002	0·002	0·001
1·005	0·7	1	0·85	1·00	1·89	1·61	1·03	0·008	0·010	0·019	0·016	0·010
1·010	1·4	2	1·62	1·90	3·60	3·07	1·95	0·016	0·019	0·036	0·031	0·019
1·015	2·1	3	2·39	2·80	5·30	4·52	2·87	0·024	0·028	0·053	0·045	0·029
1·020	2·7	4	3·17	3·70	7·01	5·98	3·79	0·033	0·038	0·072	0·061	0·039
1·025	3·4	5	3·94	4·60	8 71	7·43	4·72	0·040	0·047	0·089	0·076	0·048
1·030	4·1	6	4·71	5·50	10·42	8·88	5·64	0·049	0·057	0·108	0·092	0·058
1·035	4·7	7	5·47	6·38	12·08	10·30	6·54	0 057	0·066	0·125	0·107	0·068
1·040	5·4	8	6·22	7·26	13·75	11·72	7·45	0·064	0·075	0·142	0·121	0·077
1·045	6·0	9	6·97	8.13	15·40	13·13	8·34	0·073	0·085	0·161	0·137	0·087
1·050	6·7	10	8·71	8·99	17·03	14·52	9·22	0·081	0·094	0·178	0·152	0·096
1·055	7·4	11	8·13	9·84	18·64	15·89	10·09	0·089	0·104	0·197	0·168	0·107
1·060	8·0	12	9·15	10·68	20·23	17·25	10·95	0·097	0·113	0·214	0·182	0·116
1·065	8·7	13	9·87	11·51	21·80	18·59	11·81	0·105	0·123	0·233	0·198	0·126
1·070	9·4	14	10·57	12·33	23·35	19·91	12·65	0·113	0·132	0·250	0·213	0·135
1·075	10·0	15	11·27	13·15	24·91	21·24	13·49	0·121	0·141	0·267	0·228	0·145
1·080	10·6	16	11·96	13·95	26·42	22·53	14·31	0·129	0·151	0·286	0·244	0·155
1·085	11·2	17	12·64	14·74	27·92	23·80	15·12	0·137	0·160	0·303	0·258	0·164
1·090	11·9	18	13·31	15·53	29·41	25·08	15·93	0·145	0·169	0·320	0·273	0·173
1·095	12·4	19	13·99	16·32	30·91	26·35	16·74	0·153	0·179	0·339	0·289	0·184
1·100	13·0	20	14·67	17·11	32·41	27·63	17·55	0·161	0·188	0·356	0·304	0·193
1·105	13·6	21	15·34	17·89	33·89	28·89	18·35	0·170	0·198	0·375	0·320	0·203
1·110	14·2	22	16·00	18·67	35·36	30·15	19·15	0·177	0·207	0 392	0·335	0·212
1·115	14·9	23	16·67	19·45	36·84	31·41	19·95	0·186	0·217	0·411	0·350	0·223
1·120	15·4	24	17·34	20·23	38·31	32·67	20·75	0·195	0·227	0·430	0·366	0·233
1·125	16·0	25	18·00	21·00	39·77	33·91	21·54	0·202	0·236	0·447	0·381	0·242
1·130	16·5	26	18·66	21·77	41·23	35·16	22·33	0·211	0·246	0·466	0·397	0·252
1·135	17·1	27	19·32	22·54	42·69	36·40	23·12	0·219	0·256	0·485	0·413	0·263
1·140	17·7	28	19·98	23·31	44·15	37·65	23·91	0·228	0·266	0·504	0·430	0·273
1·145	18·3	29	20·64	24·08	45·61	38·89	24·70	0·237	0·276	0·523	0·446	0·283
1·150	18·8	30	21·29	24·84	47·05	40·12	25·48	0·245	0·286	0·542	0·462	0·293
1·155	19·3	31	21·94	25·60	48·49	41·35	26·26	0·254	0·296	0·561	0·478	0·304
1·160	19·8	32	22·60	26·36	49·92	42·57	27·04	0·262	0·306	0·580	0·494	0·314
1·165	20·3	33	23·25	27·12	51·36	43·80	27·82	0·271	0·316	0·598	0·510	0·324
1·170	20·9	34	23·90	27·88	52·80	45·03	28·59	0·279	0·326	0·617	0·526	0·334
1·175	21·4	35	24·54	28·63	54·22	46·24	29·36	0·288	0·336	0·636	0·543	0·345
1·180	22·0	36	25·18	29·38	55·64	47·45	30·13	0·297	0·347	0·657	0·560	0·356
1·185	22·5	37	25·83	30·13	57·07	48·66	30·90	0·306	0·357	0·676	0·577	0·366
1·190	23·0	38	26·47	30·88	58·49	49·87	31·67	0·315	0·367	0·695	0·593	0·376
1·195	23·5	39	27·10	31·62	59·89	51·07	32·43	0·324	0·378	0·715	0·610	0·388
1·200	24·0	40	27·74	32·36	61·29	52·26	33·19	0·333	0·388	0·735	0·627	0·398
1·205	24·5	41	28·36	33·09	62·67	53·23	33·94	0·342	0·399	0·755	0·644	0·409
1·210	25·0	42	28·99	33·82	64·05	54·21	34·69	0·351	0·409	0·775	0·661	0·419
1·215	25·5	43	29·61	34·55	65·44	55·18	35·44	0·360	0·420	0·795	0·678	0·431
1·220	26·0	44	30·24	35·28	66·82	56·16	36·18	0·369	0·430	0·815	0 695	0·441
1·225	26·4	45	30·88	36·03	68·24	57·64	36·95	0·378	0·441	0·835	0·712	0·452
1·230	26·9	46	31·53	36·78	69·66	59·13	37,72	0·387	0·452	0·856	0·730	0·466
1·235	27·4	47	32·17	37·53	71·08	60·61	38·49	0·397	0·463	0·877	0·748	0·475
1·240	27·9	48	32·82	38·29	72·52	61·84	39·27	0·407	0·475	0·900	0·767	0·487

Volum-Gewicht bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddel	100 Gewichtstheile enthalten					1 l enthält kg				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von $48\frac{1}{2}^0$ Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von $48\frac{1}{2}^0$ Bé.
1·245	28·4	49	33·47	39·05	73·96	63·07	40·05	0·417	0·486	0·921	0·785	0·498
1·250	28·8	50	34·13	39·82	75·42	64·31	40·84	0·427	0·498	0·943	0·804	0·511
1·255	29·3	51	34·78	40·58	76·86	65·54	41·62	0·437	0·509	0·965	0·822	0·522
1·260	29·7	52	35·44	41·34	78·30	66·76	42·40	0·447	0·521	0·987	0·841	0·534
1·265	30·2	53	36·09	42·10	79·74	67·99	43·18	0·457	0·533	1·009	0·860	0·547
1·270	30·6	54	36·75	42·87	81·20	69·23	43·97	0·467	0·544	1·031	0·879	0·558
1·275	31·1	55	37·41	43·64	82·65	70·48	44·76	0·477	0·556	1·054	0·898	0·570
1·280	31·5	56	38·07	44·41	84·11	71·72	45·55	0·487	0·568	1·077	0·918	0·583
1·285	32·0	57	38·73	45·18	85·57	72·96	46·34	0·498	0·581	1·100	0·938	0·596
1·290	32·4	58	39·39	45·95	87·03	74·21	47·13	0·508	0·593	1·123	0·957	0·608
1·295	32·8	59	40·05	46·72	88·48	75·45	47·92	0·519	0·605	1·146	0·977	0·621
1·300	33·3	60	40·71	47·49	89·94	76·70	48·71	0·529	0·617	1·169	0·997	0·633
1·305	33·7	61	41·37	48·26	91·40	77·94	49·50	0·540	0·630	1·193	1·017	0·646
1·310	34·2	62	42·06	49·07	92·94	79·25	50·33	0·551	0·643	1·218	1·038	0·659
1·315	34·6	63	42·76	49·89	94·49	80·57	51·17	0·562	0·656	1·243	1·059	0·673
1·320	35·0	64	43·47	50·71	96·05	81·90	52·01	0·573	0·669	1·268	1·080	0·686
1·325	35·4	65	44·17	51·53	97·60	83·22	52·85	0·585	0·683	1·294	1·103	0·701
1·330	35·8	66	44·89	52·37	99·19	84·58	53·71	0·597	0·697	1·320	1·126	0·715
1·3325	36·0	66·5	45·26	52·80	100·00	85·27	54·15	0·603	0·704	1·333	1·137	0·722
1·335	36·2	67	45·62	53·22	100·80	85·95	54·58	0·609	0·710	1·346	1·148	0·728
1·340	36·6	68	46·35	54·07	102·41	87·32	55·46	0·621	0·725	1·373	1·171	0·744
1·345	37·0	69	47·08	54·93	104·04	88·71	56·34	0·633	0·739	1·400	1·193	0·758
1·350	37·4	70	47·82	55·79	105·67	90·10	57·22	0·645	0·753	1·427	1·216	0·772
1·355	37·8	71	48·57	56·66	107·31	91·51	58·11	0·658	0·768	1·455	1·240	0·788
1·360	38·2	72	49·35	57·57	109·03	92·97	59·05	0·671	0·783	1·483	1·265	0·803
1·365	38·6	73	50·13	58·48	110·75	94·44	59·98	0·684	0·798	1·513	1·289	0·818
1·370	39·0	74	50·91	59·39	112·48	95·91	60·91	0·698	0·814	1·543	1·314	0·835
1·375	39·4	75	51·69	60·30	114·20	97·38	61·85	0·711	0·829	1·573	1·339	0·850
1·380	39·8	76	52·52	61·27	116·04	98·95	62·84	0·725	0·846	1·603	1·366	0·868
1·3833	40·0	—	53·08	61·92	117·27	100·00	63·51	0·735	0·857	1·623	1·383	0·879
1·385	40·1	77	53·35	62·24	117·88	100·51	63·84	0·739	0·862	1·633	1·392	0·884
1·390	40·5	78	54·20	63·23	119·75	102·12	64·85	0·753	0·879	1·665	1·420	0·902
1·395	40·8	79	55·07	64·25	121·68	103·76	65·90	0·768	0·896	1·697	1·447	0·919
1·400	41·2	80	55·97	65·30	123·67	105·46	66·97	0·783	0·914	1·731	1·476	0·937
1·405	41·6	81	56·92	66·40	125·75	107·24	68·10	0·800	0·933	1·767	1·507	0·957
1·410	42·0	82	57·86	67·50	127·84	109·01	69·23	0·816	0·952	1·803	1·537	0·976
1·415	42·3	83	58·83	68·63	129·98	110·84	70·39	0·832	0·971	1·839	1·568	0·996
1·420	42·7	84	59·83	69·80	132·19	112·73	71·59	0·849	0·991	1·877	1·600	1·016
1·425	43·1	85	60·84	70·98	134·43	114·63	72·80	0·867	1·011	1·915	1·633	1·037
1·430	43·4	86	61·86	72·17	136·68	116·55	74·02	0·885	1·032	1·955	1·667	1·058
1·435	43·8	87	62·91	73·39	138·99	118·52	75·27	0·903	1·053	1·995	1·701	1·080
1·440	44·1	88	64·01	74·68	141·44	120·61	76·59	0·921	1·075	2·037	1·736	1·103
1·445	44·4	89	65·13	75·98	143·90	122·71	77·93	0·941	1·098	2·080	1·773	1·126
1·450	44·8	90	66·24	77·28	146·36	124·81	79·26	0·961	1·121	2·123	1·810	1·150
1·455	45·1	91	67·38	78·60	148·86	126·94	80·62	0·981	1·144	2·167	1·848	1·173
1·460	45·4	92	68·56	79·98	151·47	129·17	82·03	1·001	1·168	2·212	1·886	1·198
1·465	45·8	93	69·79	81·42	154·20	131·49	83·51	1·023	1·193	2·259	1·927	1·224
1·470	46·1	94	71·06	82·90	157·00	133·88	85·03	1·045	1·219	2·309	1·969	1·250
1·475	46·4	95	72·39	84·45	159·94	136·39	86·62	1·068	1·246	2·360	2·012	1·278
1·480	46·8	96	73·76	86·05	162·97	138·97	88·26	1·092	1·274	2·413	2·058	1·307
1·485	47·1	97	75·18	87·70	166·09	141·63	89·95	1·116	1·302	2·466	2·103	1·335
1·490	47·4	98	76·80	89·60	169·69	144·70	91·90	1·144	1·335	2·528	2·156	1·369

Volum-Gewicht bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddel	100 Gewichtstheile enthalten					1 l enthält kg				
			N_2O_3	NHO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von $48\frac{1}{2}^0$ Bé.	N_2O_3	NHO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von $48\frac{1}{2}^0$ Bé.
1·495	47·8	99	78·52	91·60	173·48	147·93	93·95	1·174	1·369	2·593	2·211	1·404
1·500	48·1	100	80·65	94·09	178·19	151·96	96·50	1·210	1·411	2·672	2·278	1·447
1·501	—	—	81·09	94·60	179·16	152·78	97·03	1·217	1·420	2·689	2·293	1·456
1·502	—	—	81·50	95·08	180·07	153·55	97·52	1·224	1·428	2·704	2·306	1·465
1·503	—	—	81·91	95·55	180·96	154·31	98·00	1·231	1·436	2·720	2·319	1·473
1·504	—	—	82·29	96·00	181·81	155·04	98·46	1·238	1·444	2·735	2·332	1·481
1·505	48·4	101	82·63	96·39	182·55	155·67	98·86	1·244	1·451	2·748	2·343	1·488
1·506	—	—	82·94	96·76	183·25	156·27	99·27	1·249	1·457	2·759	2·353	1·494
1·507	—	—	83·26	97·13	183·95	156·86	99·62	1·255	1·464	2·773	2·364	1·502
1·508	48·5	—	83·58	97·50	184·65	157·47	100·00	1·260	1·470	2·784	2·374	1·508
1·509	—	—	83·87	97·84	185·30	158·01	100·35	1·265	1·476	2·795	2·384	1·514
1·510	48·7	102	84·09	98·10	185·79	158·43	100·62	1·270	1·481	2·805	2·392	1·519
1·511	—	—	84·28	98·32	186·21	158·79	100·84	1·274	1·486	2·814	2·400	1·524
1·512	—	—	84·46	98·53	186·61	159·13	101·06	1·277	1·490	2·822	2·406	1·528
1·513	—	—	84·63	98·73	186·98	159·45	101·26	1·280	1·494	2·829	2·413	1·532
1·514	—	—	84·78	98·90	187·30	159·72	101·44	1·283	1·497	2·835	2·418	1·535
1·515	49·0	103	84·92	99·07	187·63	160·00	101·61	1·287	1·501	2·843	2·424	1·539
1·516	—	—	85·04	99·21	187·89	160·22	101·75	1·289	1·504	2·848	2·429	1·543
1·517	—	—	85·15	99·34	188·14	160·43	101·89	1·292	1·507	2·854	2·434	1·546
1·518	—	—	85·26	99·46	188·37	160·63	102·01	1·294	1·510	2·860	2·439	1·549
1·519	—	—	85·35	99·57	188·58	160·81	102·12	1·296	1·512	2·864	2·442	1·551
1·520	49·4	104	85·44	99·67	188·77	160·97	102·23	1·299	1·515	2·869	2·447	1·554

Correction der beobachteten Volum-Gewichte für Temperaturunterschiede zwischen 13 und 17° C.

Volum-Gewicht	Correction für ± 1°	Volum-Gewicht	Correction für ± 1°
1·000 — 1·020	± 0·0001	1·281 — 1·310	± 0·0010
1·021 — 1·040	0·0002	1·311 — 1·350	0·0011
1·041 — 1·070	0·0003	1·351 — 1·365	0·0012
1·071 — 1·100	0·0004	1·366 — 1·400	0·0013
1·101 — 1·130	0·0005	1·401 — 1·435	0·0014
1·131 — 1·161	0·0006	1·436 — 1·490	0·0015
1·162 — 1·200	0·0007	1·491 — 1·500	0·0016
1·201 — 1·245	0·0008	1·501 — 1·520	0·0017
1·246 — 1·280	0·0009		

technische Säuren brauchbar sind und selbst in den höchsten Gliedern für die Prüfung technischer Säuren bei Vernachlässigung ganz mässiger Fehlerquellen sich eignen, ist ein Gleiches bei der technischen Salpetersäure in Folge ihres Gehaltes an niedrigeren (meist als Untersalpetersäure in Rechnung gestellten) Stickstoffoxyden nicht der Fall. Bisher hatte man wohl schon von verschiedenen Seiten[1]) auf diesen Einfluss der Untersalpetersäure

[1]) Loring Jackson u. Wing (Chem. Z. Rep. **1887,** 273) und R. Hirsch (Chem. Z. **1888,** 911).

auf das specifische Gewicht aufmerksam gemacht, ohne jedoch einen Weg zur Abhülfe zu zeigen. Denn die von Hirsch (l. c.) gemachte Annahme, dass 1 Proc. HNO_2 einer Zunahme des Volumgewichtes um 0,01 entspreche, ist, wie aus dem Folgenden hervorgeht, ganz unstatthaft.

Lunge und Marchlewski stellten sich nun aus einer stärksten Ausgangssäure vom spec. Gew. 1,4960 bei $\frac{15^0}{4^0}$ durch Vermischen mit verschiedenen Mengen von reiner, durch Erhitzen von Bleinitrat dargestellter Untersalpetersäure 5 verschiedene Versuchssäuren von 1,04, 2,93, 5,81, 7,53 und 12,70 Proc. N_2O_4 (Bestimmung der N_2O_4 siehe bei „Prüfungen der rauchenden Salpetersäure“ S. 342) her, deren specifischen Gewichte mittelst eines genauen Pyknometers von bekannter Construction, und zwar zur Gewinnung der Ausdehnungscoëfficienten bei 15°, 17°, 19° und 21° ermittelt wurden. Diese spec. Gewichte betrugen der Reihe nach (d. h. mit der Säure von 1,04 Proc. N_2O_4 beginnend) 1,4986, 1,5074, 1,5199, 1,5261 und 1,5445. Die Bestimmung des Gesammtsäuregehaltes erfolgte nach S. 343. Die Genauigkeit der Mittelresultate dieser schwierigen Versuche betrug ± 0,1 Proc. HNO_3.

Hieraus wurde nun nachstehende Tabelle entworfen:

Spec. Gewicht der Ausgangssäure: 1·4960 bei $^{15}/_4{}^0$ im luftl. Raum.

N_2O_4 Proc.	Aenderung des spec. Gew. durch N_2O_4	N_2O_4 Proc.	Aenderung des spec. Gew. durch N_2O_4
0·25	0·00050	6·75	0·04475
0·50	0·00075	7·00	0·04650
0·75	0·00150	7·25	0·04720
1·00	0·00300	7·50	0·05000
1·25	0·00475	7·75	0·05165
1·50	0·00675	8·00	0·05325
1·75	0·00775	8·25	0·05500
2·00	0·01050	8·50	0·05660
2·25	0·01250	8·75	0·05825
2·50	0·01425	9·00	0·06000
2·75	0·01625	9·25	0·06160
3·00	0·01800	9·50	0·06325
3·25	0·01985	9·75	0·06500
3·50	0·02165	10·00	0·06600
3·75	0·02350	10·25	0·06815
4·00	0·02525	10·50	0·06975
4·25	0·02690	10·75	0·07135
4·50	0·02875	11·00	0·07300
4·75	0·03050	11·25	0·07450
5·00	0·03225	11·50	0·07600
5·25	0·03365	11·75	0·07750
5·50	0·03600	12·00	0·07850
5·75	0·03775	12·25	0·08050
6·00	0·03950	12·50	0·08200
6·25	0·04175	12·75	0·08350
6·50	0·04300		

Folgendes Beispiel möge den Gebrauch dieser Tabellen bei gleichzeitigem Gehalt der Salpetersäure an Untersalpetersäure verdeutlichen. Man habe das specifische Gewicht einer Salpetersäure von 2,93 Proc. N_2O_4 zu 1,4994 bei 20° festgestellt. Man ersieht sodann zunächst aus der Correctionstabelle auf S. 338, welche auch bei etwas unter 13° und über 17° liegenden Temperaturen unbedenklich Verwendung finden kann, dass das spec. Gewicht bei 15° beträgt: $1{,}4994 + (0{,}0016 \times 5) = 1{,}5074$. Nach der Tabelle auf S. 339 ist von letzterem Gewichte für 2,93 Proc. (oder rund 3,00 Proc.) N_2O_4 abzuziehen 0,0180. Man hat also nach Beseitigung des Einflusses der Untersalpetersäure als specifisches Gewicht der reinen Säure $1{,}5074 - 0{,}0180 = 1{,}4894$. Für diese Zahl findet man in der grossen Tabelle (S. 337) die runde Ziffer 1,490, entsprechend einem Procentgehalt von 89,60 NO_3H. Hätte man aber statt dessen, ohne Berücksichtigung des Einflusses der Untersalpetersäure, direct das auf 15° reducirte Gewicht 1,5074 in der grossen Tabelle aufgesucht, so hätte man es gefunden in der Mitte zwischen 1,507 mit 97,13 Proc. NO_3H und 1,508 mit 97,50 Proc. NO_3H, also entsprechend einem Gehalt von $\frac{97{,}13 + 97{,}50}{2}$ = 97,31 Proc. Man hätte also statt des wirklichen Gehaltes von 89,60 Proc. einen solchen von 97,31 Proc. irrthümlich angenommen!

Bei Verwendung dieser stärksten Salpetersäure für Nitrirungszwecke pflegt man die gesammte N_2O_4 als unwirksam anzusehen, worauf der Gebrauch obiger Tabelle (S. 339) sich stützt. Für manche Fälle mag es allerdings das Richtigere sein, die Hälfte der Untersalpetersäure als wirksam anzunehmen nach der Formel:

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2.$$

Man müsste dann einen viel kleineren Abzug machen, für den eine besondere Tabelle anzufertigen wäre, was Lunge wegen der geringen praktischen Bedeutung einer solchen Tabelle unterlassen hat.

Lunge und Marchlewski haben auch noch mit zwei schwächeren Salpetersäuren (1,4509 und 1,4018 spec. Gew.), welche sich ebenfalls den im Handel vorkommenden Stärken anschliessen, ähnliche Tabellen zur Berücksichtigung des Einflusses der Untersalpetersäure aufstellen wollen, indessen bis jetzt — augenscheinlich wegen der theilweisen oder gänzlichen Umwandlung der Untersalpetersäure in Salpetersäure und salpetrige Säure — keine regelmässigen Ergebnisse erzielt.

b) Sonstige Prüfungen:

a) fester Rückstand. 50 ccm Säure werden in einem gewogenen Platinschälchen bei gelinder Wärme (auf dem Sandbade u. dgl.) an einem vor Staub geschützten Orte vorsichtig abgeraucht. Der zum grössten Theil aus schwefelsaurem Natron neben wenig Eisenoxyd etc. bestehende Rückstand wird getrocknet und gewogen.

Krauch[1]) schreibt für Acid. nitric. pur. vor: 10 g hinterlassen beim Verdunsten im Porzellanschälchen einen ganz minimalen und kaum wägbaren Rückstand. Er erhielt in ähnlicher Weise wie bei Salzsäure S. 309 beim Verdunsten von 50 g des starken reinen Präparates gewöhnlich 2—3 mg Gewichtszunahme des Schälchens.

β) Schwefelsäure (nach Krauch): 10 g werden in einem Porzellanschälchen auf ca. 1 ccm eingedampft, dieser Rückstand wird mit 30 ccm Wasser verdünnt, die Flüssigkeit in ein Becherglas gebracht, erhitzt und Chlorbarium zugegeben. Hierbei darf sich bei Acid. nitric. pur. auch nach längerem Stehen keine Schwefelsäurereaction zeigen.

Man hat sich bei dieser Prüfung zu vergegenwärtigen, dass Gegenwart von starker Salpetersäure oder von viel Chlorammonium die Schwefelsäurereaction beeinträchtigt, man muss desshalb die Salpetersäure entweder durch Abdampfen zum allergrössten Theil entfernen oder durch nahezu vollständiges Neutralisiren der nicht abgedampften Flüssigkeit mit chemisch reiner Soda unschädlich machen.

γ) Chlor. Qualitativ nach Krauch: 50 ccm destillirtes Wasser, welches mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt wurde, zeigt nach Zusatz von 5—10 ccm Salpetersäure keine Veränderung. (Diese Anordnung der Prüfung vermeidet eine etwaige Täuschung, die durch nicht absolut chloridfreies destillirtes Wasser hervorgerufen werden könnte.)

Quantitativ: Man neutralisirt mit chemisch reiner Soda (ganz schwach alkalische Reaction schadet nichts) und titrirt mit Silberlösung.

δ) Schwere Metalle und Erden (nach Krauch): 20 g werden mit Wasser verdünnt und überschüssiges Ammon, Schwefelammon und oxalsaures Ammon zugegeben, wodurch keine dunkle Färbung und keine Trübung bei Acid. nitric. pur. entstehen darf.

ε) Salpetrige Säure, resp. Untersalpetersäure (siehe S. 342).

Bei „chemisch reiner“ Salpetersäure kommen noch folgende zwei Prüfungen hinzu:

ζ) Eisen wird durch Uebersättigen der Säure mit Ammoniak und längeres Erwärmen gefällt und unter Anwendung eines aschenfreien Filters bestimmt.

Eine neue Prüfung auf Spuren von Eisen in starken Säuren wurde bereits S. 312 erwähnt.

η) Jod. Bezüglich des Nachweises von Jod in der Salpetersäure bemerkt Krauch, dass bei $^1/_{200}$ Proc. Jodgehalt die Salpetersäure gelblich gefärbt sein würde (die gelbe Farbe kann auch durch Chlorverbindungen bedingt sein und ist gewöhnlich auf einen Gehalt an Untersalpetersäure zurückzuführen) und dass der Jodgehalt durch Schütteln mit Chloroform

[1]) Prüfung der Reagentien, 2. Aufl. S. 28.

erkannt werden kann (Biltz). Gewöhnlich wird aber das Jod nicht als solches in der Salpetersäure sein. Es werden die Jodsauerstoffverbindungen und zugleich das Jod dadurch erkannt, dass man zu der verdünnten Säure vorsichtig eine sehr verdünnte Lösung von schwefliger Säure oder wenige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser giebt und das hierdurch in Freiheit gesetzte Jod durch Schwefelkohlenstoff oder Stärkekleister nachweist. Jeder Ueberschuss von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff macht die Reaction verschwinden.

Oder man reducirt zum Nachweise des Jods zunächst die etwa vorhandene Jodsäure durch kurz andauerndes Behandeln mit chemisch reinem Zink, wobei die gebildete salpetrige Säure das Jod auch aus Jodwasserstoff frei macht. Hierauf schüttelt man kräftig mit Schwefelkohlenstoff.

Nach der Pharm.-Commission des deutschen Apotheker-Vereins[1]) schüttelt man zur Prüfung auf Jod und Jodsäure die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte Säure mit wenig Chloroform, wobei letzteres nicht violett gefärbt werden darf, auch nicht nach Zusatz eines in die Säureschicht hineinragenden Stückchens Zinks.

Anhang. Die quantitative Bestimmung des Gesammtsäuregehaltes (siehe S. 343) wird im technischen Betriebe wegen der unangenehmen und schwierigen Ausführung kaum jemals vorgenommen, man begnügt sich vielmehr stets mit den aräometrischen Messungen.

Die Prüfungen der rauchenden Salpetersäure.

Sie enthält ausser Salpetersäure Untersalpetersäure und salpetrige Säure in wechselnden Mengen. Je dunkler die Färbung, desto mehr überwiegt der Gehalt an Untersalpetersäure. Die rauchende Salpetersäure (Darstellung S. 330—334, Eigenschaften S. 334) findet sich im Handel als Acid. nitric. fum. puriss. (1,525 spec. Gew.) und als Acid. nitric. fum. pur. Ph. Germ. II (1,48 spec. Gew.). Die qualitativen Prüfungen erfolgen wie bei der gewöhnlichen Salpetersäure. Besonders wichtig ist — entsprechend der häufigen analytischen Verwendung der Säure zu Schwefelbestimmungen organischer und anorganischer Substanzen — das Freisein von Schwefelsäure.

Quantitative Bestimmungen. a) Untersalpetersäure. Die Ermittelung derselben in stärkster Salpetersäure wird zur Correctur des direct gefundenen specifischen Gewichtes (siehe S. 340) im technischen Betriebe nach Lunge und Marchlewski[2]) wie folgt vorgenommen: Man lässt die Säure aus einer genau calibrirten, in $^1/_{20}$ ccm getheilten Bürette, welche man mittelst eines Kugelschwimmers mit Sicherheit auf 0,01 ccm ablesen kann, nach und nach in ein bestimmtes Volum auf 40° erwärmter,

[1]) Arch. Pharm. **1887,** 93.
[2]) Z. angew. Ch. **1892,** 12.

etwa halbnormaler Chamäleonlösung (15,820 g $KMnO_4$ im Liter) bis zum Verschwinden der Färbung einlaufen. Vor der Titration lässt man die Säure einige Zeit in der Bürette stehen, bis sie die (durch ein genaues Thermometer bestimmte) Zimmertemperatur angenommen hat, was sich durch Constanz ihres Volumens in der Bürette kennzeichnet. Die Anzahl der ccm Säure, welche zur Entfärbung des Chamäleons erforderlich war, mit dem der Zimmertemperatur entsprechenden Volumgewicht multiplicirt, ergiebt das Gewicht der verbrauchten Säure, woraus in bekannter Weise der Gehalt an N_2O_4 berechnet wird.

b) Gesammtsäuregehalt. Selbst das Abwägen in der Kugelhahnpipette (S. 335) giebt hier keine genügenden Resultate, weil die aus der Säure fortwährend aufsteigenden und in die Kugel eindringenden Dämpfe nicht ohne Verlust an Stickoxyden (jedenfalls NO) auszuwaschen sind. Desshalb muss man nach Lunge und Marchlewski[1]) wie folgt verfahren. 10 ccm der Säure werden aus der oben beschriebenen Säure langsam in eiskaltes Wasser tropfen gelassen, auf 100 ccm aufgefüllt und ein aliquoter Theil zur Titrirung verwendet, wobei eine auf's Genaueste eingestellte Natronlauge zur Anwendung zu gelangen hat. Methylorange kann hier natürlich nicht als Indicator dienen, da es durch salpetrige Säure zerstört wird (S. 122) und hat man mit Lackmus heiss in Bechergläsern aus Kaliglas zu titriren.

D. Bisulfat.

Dasselbe wird meist in gewisser Menge der Mischung in den Sulfatöfen zugesetzt, oder es dient zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid. Auch rothe rauchende Salpetersäure kann mit Bisulfat und völlig wasserfreiem Chilisalpeter erhalten werden (vgl. S. 331).

Man bestimmt im Bisulfat die freie Säure und den (geringen) Gehalt an Salpetersäure.

50 g Bisulfat, welche einer grösseren gezogenen Durchschnittsprobe entstammen, werden zu 1 Liter gelöst und hiervon

a) etwa 20 ccm in ein auf einem weissen Blatte Papier stehendes Becherglas gebracht und mit Normalnatronlauge ohne Anwendung eines Indicators titrirt, bis die Flüssigkeit eben schwach, aber deutlich gelb sich färbt.

b) Die Salpetersäure ermittelt man im Lunge'schen „Nitrometer für Säure“, aber genau nach der bei dem „Nitrometer für Salpeter“ S. 326 angegebenen Methode. Das Säure-Nitrometer mit seiner engen Röhre wendet man an, weil es sich nur um geringe Mengen Salpetersäure handelt.

[1]) Z. angew. Ch. **1892**, 11.

I. Die Darstellung der Soda.

Von

Dr. Böckmann.

A. Prüfung der Rohstoffe.

1. Die Reductions-Kohle. Dieselbe wird auf ihren Aschengehalt untersucht. In den westdeutschen Sodafabriken verarbeitet man vielfach eine Magerkohle von nur circa 5 Proc. Aschengehalt. Keinesfalls aber soll die Asche mehr als 10 Proc. betragen, weil sonst durch Bildung unlöslicher Doppelsilicate der Alkalien mit Kalk und Thonerde Verluste an Alkalien entstehen[1]).

Ueber 1,5 Proc. Schwefel darf eine gute Mischungskohle nicht enthalten. Auch ein zu hoher Stickstoffgehalt der Kohle ist schädlich wegen der Bildung von Cyannatrium, resp. Ferrocyannatrium. Von Interesse ist auch die Ermittelung des Koksrückstandes (d. h. der nicht vergasbaren Bestandtheile) und der Feuchtigkeit. (Ueber alle diese Bestimmungen siehe im Abschnitte „Brennmaterialien“ in diesem Bande.)

Die Steinkohle wird nach Lunge[2]) in allen Fällen, wo es angeht, als Kleinkohle (Grus) verwendet, welches viel billiger als Stückkohle ist, namentlich in der Nachbarschaft von Kohlengruben, wo die für beide gleiche Fracht den Preisunterschied noch nicht verhältnissmässig geringer gemacht hat; dies ist freilich bei grösseren Entfernungen der Fall. Wenn eben eine Fabrik ihre Mischungskohle von grosser Entfernung beziehen muss, wo dann die Fracht manchmal erheblich den Preis der Kohle an der Grube übersteigt, so kann es sich freilich lohnen, sie als Stückkohle zu beziehen, weil diese fast immer bedeutend weniger aschenreich als Kleinkohle ist. Man muss aber alsdann die Stückkohle wenigstens gröblich zerkleinern. Gegenüber der oft gehörten Ansicht, dass ein grobes Korn der Mischungskohlen nicht schädlich, sondern geradezu zur Erzielung

[1]) Desshalb thut man sehr gut daran, zeitweise (jedenfalls aber beim erstmaligen neuen Bezug von Reductionskohle) in der Asche der Kohle Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Kalk zu bestimmen.

[2]) Handbuch der Sodaindustrie II, 331.

poröser Bälle nöthig sei, muss man aus der Praxis anführen, dass bei gleicher Beschaffenheit in Bezug auf Aschengehalt und Kohlenstoffgehalt etc. eine Kohle um so besser wirkt, je feiner sie zertheilt ist. Man wird also von einer feiner gepulverten Kohle bedeutend weniger brauchen, als von derselben Kohle in nuss- oder apfelgrossen Stücken.

Die einen Techniker ziehen eine bituminösere, die anderen eine wasserstoffärmere Mischungskohle vor.

Auch Braunkohle wird zuweilen mit Vortheil zur Sodamischung angewendet und es ist nach Lunge[1]) ja auch gar kein Grund vorhanden, warum dies nicht geschehen sollte, so lange eben die Braunkohle die erste Bedingung jeder Mischungskohle erfüllt, nämlich arm an fixen Bestandtheilen ist. Erdige Braunkohle wird also hier nicht anwendbar sein, wohl aber die sogenannte Pechkohle und andere reine und bitumenreiche Varietäten. Wenn eine Braunkohle sich gut für Gasbereitung eignet, so wird sie auch gut zur Sodamischung sein, immer einen geringen Aschengehalt vorausgesetzt. So eignet sich beispielsweise die nordböhmische Braunkohle mit 6—7 Proc. Asche gut sowohl zur Sodamischung als zur Darstellung von Leuchtgas, und man pflegt von ihr selbst die aus den Gasretorten kommenden Kokes nach gehöriger Zerkleinerung statt eines Theiles frischer Mischungskohle anzuwenden.

Wo einer Sodafabrik durchaus keine gute aschenarme Steinkohle zur Verfügung steht, empfiehlt Lunge (l. c.) die nasse Aufbereitung unter Anwendung des Principes des Siebsetzens, wodurch Schiefer, Pyrit etc. entfernt werden.

Analysen von guten Mischungskohlen sind im 3. Band dieses Werkes mitgetheilt.

2. Das Calciumcarbonat wird in Form von Kalkstein, Kreide oder trockenem Calciumcarbonat-Schlamm, welcher vom Chance-Process (siehe unter „Sodarückstand“) oder von der Fabrikation der kaustischen Soda nach dem Kalkverfahren herrührt, angewendet. Im Aussig, wo der Kalkstein ziemlich theuer ist, ersetzte man nach Lunge[2]) 15 Proc. desselben durch entschwefelten Sodarückstand, dessen Gyps dabei ganz unschädlich ist, indem er sich sämmtlich in Schwefelcalcium umwandelt. Man würde sogar noch viel mehr von diesem Materiale ohne Schaden anwenden können, wenn nicht dadurch die Mischung zu voluminös und der Schmelzprocess dadurch unregelmässig würde.

Die Kreide wird gröblich gemahlen angewendet, da man mit ungemahlener Kreide nach Lunge[3]) eine um 2 bis 3 Proc. Na_2CO_3 schwächere

[1]) Handbuch der Sodaindustrie II, 328.
[2]) ibidem S. 324.
[3]) Handbuch der Sodaindustrie II, 321.

Soda bekommt[1]). Ein feines Mahlen ist jedoch nicht nöthig, nur ein Zerquetschen, wobei es nicht darauf ankommt, wenn Stücke von Nussgrösse mit dabei bleiben. Wenn die Kreide sehr feucht ist[2]), so muss man wenigstens einen Theil derselben (ein Viertel bis ein Drittel, manchmal selbst die Hälfte) trocknen und der übrigen beim Mahlen zusetzen, weil sonst das Ganze zu einem zähen Brei zerquetscht wird, welcher schlimmer wirkt, als ganz ungemahlene Kreide.

Die englischen Fabriken ziehen, wo sie es haben können, die Kreide dem Kalkstein vor und hierbei wieder die Kreide in Stücken (block-chalk) als bei Weitem reiner den nuss- bis apfelgrossen Stücken (cobbles) oder dem Grus (small chalk).

Der Kalkstein soll gröblich (bis Erbsen- oder Bohnengrösse) zerkleinert, aber nicht etwa feingemahlen werden (die gröblich zerkleinerten, Kalkstein enthaltenden Bälle schmelzen viel früher als bei einem Zusatze von weicher, feinpulveriger Kreide).

Schädliche Bestandtheile des Kalksteines für den Sodaschmelzprocess sind in erster Linie Magnesia (dolomitische Kalksteine sind also unbrauchbar), dann Thon, Sand und Eisen. Letztere drei Bestandtheile gehen in Wasser unlösliche Doppelsilicate mit der Soda ein und führen desshalb zu Sodaverlusten. Ganz unschädlich sind organische Substanzen bituminöser Art, durch welche viele Kalksteine blau bis selbst schwarz gefärbt werden.

Die Untersuchung von Kalkstein siehe im späteren Abschnitte „Kalkstein“. Analysen von zu Sodaschmelzen geeignetem Kalkstein und Kreide sind im 3. Bande dieses Werkes mitgetheilt.

3. Das Sulfat. Die analytische Prüfung desselben wurde bereits S. 298 angegeben. Nicht minder wichtig ist die Begutachtung des Sulfats nach äusserem Aussehen und Verhalten. Lunge[3]) stellt hierfür folgende Regeln auf. Das Sulfat muss so porös und feinpulverig oder doch „schwammig“ als möglich sein, oder die vorhandenen Knollen müssen sich doch ganz leicht mit der Schaufel zerschlagen lassen und dann in feines Pulver zerfallen. Harte Knollen enthalten fast immer einen Kern von rohem Kochsalz, den man übrigens auch an der Farbe und Textur erkennt; beim Zerschlagen sticht seine grobkrystallinische Textur und graue Farbe sehr gegen das feinkörnige gelblich oder rein weisse Sulfat ab. Da kochsalzhaltiges Sulfat leichter schmilzt als reines, so sind auch ganz geschmolzene, im Innern weisse Stücke (Sauen) verdächtig. Hartes, klumpiges oder gar geschmolzenes Sulfat giebt keine gute Soda, selbst wenn es 97 Proc. stark

[1]) Nur bei den Revolveröfen wendet man die Kreide in ganzen Blöcken an.
[2]) Die am Tyne gebrauchte Kreide enthält nach Lunge ca. 20% Wasser.
[3]) Handbuch der Sodaindustrie II, 319.

ist. Selbst hinreichend reines Sulfat wird verschlechtert, wenn es so stark geröstet ist, dass das stets in ihm enthaltene Eisensulfat in rothes Eisenoxyd übergegangen ist. Solches „fuchsiges“ Sulfat macht nie gute Soda. Es soll also ein gutes Sulfat immer etwas sauer reagiren, aber nicht über $1^1/_2$ bis höchstens 2 Proc. Säure (als SO_3 berechnet) halten; dann wird es auch in der Regel nicht mehr als $^1/_2$ bis höchstens 1 Proc. Chlornatrium enthalten. Ganz frisches Sulfat, sowie es aus dem Calcinirofen kommt, giebt nicht so gute Soda wie solches, welches einige Zeit lang gelegen hat. Schon äusserlich bemerkt man einen Unterschied; während das frische Sulfat doch immer mehr oder weniger Knollen und sonstige Unregelmässigkeiten zeigt, sieht dasjenige, welches in einem grossen Haufen einige Zeit gelegen hat, ganz feinkörnig und gleichmässig aus. Wahrscheinlich geht bei dem in Haufen zusammenliegenden Sulfat noch eine nachträgliche Aufschliessung des unzersetzten Kochsalzes mit der überschüssigen Schwefelsäure vor sich.

B. Der Sodaschmelzprocess[1]).

Zum Schmelzen verwendet man ein Gemisch von 100 Sulfat, 80 bis 120 kohlensaurem Kalk und 35—80 Kohle. Die Beschickung der Revolveröfen (s. unten) ist eine etwas andere, als die der Handöfen.

Nach der wahrscheinlichsten Vorstellung über den Chemismus des Schmelzprocesses werden auf 5 Mol. Sulfat 7 Mol. Calciumcarbonat und 12 Mol. Kohlenstoff gebraucht, also auf 100 Sulfat 98,7 Calciumcarbonat und 20,3 Kohlenstoff. Hiervon sind jedoch je 2 Mol. $CaCO_3$ und C nicht durch die Theorie selbst, sondern nur durch die praktische Ausführung der Operation bedingt, welche die Bildung von etwas Aetzkalk und Kohlenoxyd am Schlusse der Operation erheischt; ohne diese Extraquantität würde man nur 70,4 $CaCO_3$ und 16,9 C brauchen. Vom Kohlenstoff braucht man aber unter allen Umständen viel mehr, weil ein grosser Theil der Kohle einfach im Ofen verbrennt, ein anderer in der Rohsoda verkokt zurückbleibt und sie poröser machen hilft. Es ist nicht nur thunlich, sondern sogar höchst nützlich, die Menge des Calciumcarbonates und der Kohle im Verhältnisse zu dem Sulfat so sehr als möglich zu beschränken, also den durch die Theorie erforderten Zahlen anzunähern. Es hat sich nach Lunge (l. c.) unzweideutig herausgestellt, dass man selbst mit weniger als 30 Th. gewöhnlicher Kohle auf 100 Sulfat arbeiten kann, und sogar eine um so bessere, doch weissere, calcinirte Soda erhält, je weniger

[1]) Vergl. hierüber Lunge's Handbuch der Sodaindustrie II, 333—374 und Ost's für Unterrichtszwecke sehr instructives „Lehrbuch der technischen Chemie“, **1890**, S. 76.

Kohle man nimmt; aber wenn man unter diese Grenze hinabgeht, so wird leicht schon etwas Sulfat unzersetzt bleiben und damit Soda verloren gehen.

Das Schmelzen geschieht in kleineren Betrieben in Handöfen, d. h. offenen Flammöfen (nicht in geschlossenen Muffeln, wie beim Sulfat) mit zwei Herden, deren Sohlen aus feuerfesten Steinen bestehen, die hochkantig ohne Mörtel in eine Schicht von gestampftem Thon eingesetzt sind. Das Gemisch wird auf dem hinteren Herd vorgewärmt, dann nach dem zweiten Herd hinübergekrückt, um hier unter fortwährendem Durchkrücken von seitlichen Arbeitsöffnungen aus auf helle Rothglut, etwa 1000°, erhitzt zu werden. Die abziehenden Feuergase dienen zum Eindampfen der Rohsodalauge mittelst Oberfeuer. Wenn die Masse breiartig wird, beginnt die Einwirkung, Massen von Kohlensäureblasen entweichen; zuletzt wird der Brei etwas dickflüssiger, die Temperatur steigt, Flämmchen von Kohlenoxyd erscheinen, das Ende der Umsetzung in Na_2CO_3 und CaS anzeigend. Jetzt muss ohne Verzug die Masse aus dem Ofen in bereitstehende Wagen herausgezogen werden; einige Minuten zu viel können die Schmelze verderben.

Die Arbeit am Handsodaofen erfordert ausserordentlich viel Kraft und Geschicklichkeit des Arbeiters. Nur zu leicht können ungeschickte Hände ein Verderben (ungleichmässiges Ausfallen) der Schmelze herbeiführen. Man hat desshalb die Handöfen in den bedeutenderen Fabriken allgemein durch die grossen, mittelst Zahnräderwerkes drehbaren, cylinderförmigen Revolveröfen ersetzt, welche gegenüber den Handöfen die etwa achtfache Menge Rohsoda in einer Operation zu erschmelzen gestatten.

Die Construction dieser Revolveröfen, welche für die chemische Grossindustrie eine stets wachsende Bedeutung beanspruchen dürfen (z. B. auch für den jetzt in der Praxis eingeführten Löwig-Process, siehe Abschnitt „Kaustische Soda"), ist eine einfache und auch ohne nähere Beschreibung leicht verständlich. Sie haben im Innern eine Fütterung mit feuerfesten Steinen und zwei Längsrippen, welche eine bessere Mischung der Masse beim Drehen bewerkstelligen, und werden durch die Feuergase eines neben dem Revolver befindlichen Ofens geheizt. Die aus dem Revolverofen abziehenden Feuergase dienen noch zum Abdampfen der Rohsodalauge.

Man verwendet für die rotirenden Sodaöfen in der Regel eine Mischung von etwa 1 Th. Sulfat auf 1 Th. Kalkstein oder Kreide (letztere beiden Bestandtheile stets in Stück-, nicht in Pulverform angewendet) und schwach $^1/_2$ Th. Magerkohle. Wesentlich ist hierbei aber, dass man nicht die ganze Mischung auf einmal in den Drehofen bringt, sondern zunächst die sogenannte „Verkalkung" des Kalksteines mit $^3/_4$ der Kohle bei langsamer Drehung des Revolvers einleitet. Man beobachtet hierbei das Innere des Cylinders durch ein Schauloch, wobei man sich zur Schonung der Augen

blauer Gläser bedienen kann. Nach $^3/_4$—1 Stunde ist diese vorbereitende, viele Sorgfalt und Erfahrung in der Beobachtung erfordernde Operation beendet, was man durch das Auftreten einer bläulichen Flamme von Kohlenoxyd rings um die Arbeitsthür oder wenigstens durch eine Beimischung von Blau in der sonst gelben Flamme erkennt. Es darf hierbei nicht zu wenig, aber auch nicht zu viel Aetzkalk gebildet werden, wenn man nicht den nachfolgenden Auslaugeprocess (siehe diesen) in seiner richtigen Ausführung beeinträchtigen will. Nachdem man das Sulfat mit dem Rest der Kohle eingefüllt hat, wird etwa eine schwache halbe Stunde später die beginnende Schmelzung sich durch das Auftreten einer hellgelben Flamme an der Arbeitsthür bemerkbar machen. Man setzt nun die bisher langsame Bewegung des Cylinders in die schnelle um und hat von jetzt ab den vor sich gehenden Schmelzprocess regelmässig zu beobachten. Die Masse wird allmählich heller, glühend und geht, statt aus einzelnen Brocken zu bestehen, in einen breiartigen Zustand über. Zuletzt schiessen auch hellgelbe Strahlen aus ihr heraus, namentlich an denjenigen Theilen, welche an den Bechern hängen; dies zeigt, dass die Schmelze fertig ist.

Nach beendeter Schmelze lässt man den Ofen mehrere Male rasch herumgehen, um die Masse recht zusammenzuballen und von den Wänden abzulösen, stellt ihn mit der Arbeitsthür nach oben, nimmt diese ab und lässt ihn nun langsam heruntergehen, so dass die Schmelze ausfliesst und von den langsam darunter weggezogenen Wagen aufgenommen wird; gewöhnlich füllen sich auf diese Weise etwa neun Wagen. Dann lässt man noch einmal schnell herumgehen, wobei sich wieder etwas mehr Schmelze ablöst und noch zwei bis drei Wagen füllt. Die Schmelze in den Wagen zeigt bei guter Beschaffenheit ganz dieselben gelben Stichflammen („Kerzen"), wie bei der Handarbeit, in grosser Zahl über die ganze Oberfläche des Brodes hin ausbrechend.

Der Schmelzprocess unterliegt einer zeitweisen Controle durch Prüfung des Gehaltes der Feuergase an Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff.

C. Die Rohsodaschmelze.

Noch wichtiger als die chemische Analyse, die durch die Unmöglichkeit, eine wirkliche Durchschnittsprobe nehmen zu können, an Bedeutung einbüsst, desshalb aber natürlich in keiner Weise vernachlässigt werden darf, ist die Prüfung der Rohsodablöcke mit dem blossen Auge.

Eine richtig geführte Schmelze giebt nach Lunge[1]) ein Brod, welches sich leicht von dem Wagen ablöst, und an den der Luft noch glühend ausgesetzten Stellen, also an der aus dem Wagen hervorragenden Ober-

[1]) Handbuch d. Sodaindustrie II, 387.

fläche, eine leberbraune oder gelbbraune, an den übrigen Oberflächen eine schwarzbraune Farbe zeigt. Beim Zerbrechen zeigt ein gutes Brod eine hell schiefergraue Farbe mit ganz poröser, fast bimsteinähnlicher Structur; es soll so homogen als möglich sein und nur wenige Kohlentheilchen hier und dort zerstreut zeigen, aber keinesfalls schwarze Streifen (von Kohlen) oder weisse Streifen (von Kreide) aufweisen; diese zeugen von schlechtem Durchmischen der Schmelze. Viele zerstreute Kohlenstückchen zeigen einen Ueberschuss davon an, Kalksteine ebenso ihrerseits. Es ist schon nicht mehr so gut, wenn die Farbe auch noch so schwach in Rosa oder Violett hinüberspielt. Das Innere eines Brodes soll überhaupt auch der Farbe nach gleichartig und nur ganz dicht am Rande etwas dunkler sein.

Schwarze Bälle sind nicht lange genug in Feuer gewesen oder nicht ordentlich durchgearbeitet. Rothe (verbrannte) Bälle enthalten viel Schwefelnatrium, von dem die rothe Farbe herrührt. Es gehen hierbei folgende zwei Reactionen vor sich. Die gebildete Soda liefert bei längerer Einwirkung überschüssiger Kohle Aetznatron und Kohlenoxyd

$$Na_2CO_3 + C = Na_2O + 2\,CO.$$

Das Aetznatron setzt sich seinerseits mit Schwefelcalcium um zu Schwefelnatrium und Aetzkalk. Letzterer bildet beim Auslaugen eine aequivalente Menge kaustisches Natron.

Die Rohsodaschmelze wird täglich auf ihren Gehalt an freiem Kalk[1]), Gesammtkalk, Schwefelnatrium, schwefelsaurem und kohlensaurem Natron untersucht. Ausserdem bestimmt man mehr oder weniger häufig Aetznatron und Chlornatrium. Das als Na_2CO_3, Na_2S und NaOH vorhandene Natron wird auf Na_2SO_4 umgerechnet und zu dem als solchem vorhandenen Na_2SO_4 hinzuaddirt, wodurch man das „Gesammtnatron, ausgedrückt als Na_2SO_4“ erhält und dem gefundenen Gesammtkalk gegenüberstellen kann, wodurch man eine Controle darüber erhält, dass die Mischungsverhältnisse beim Schmelzen die richtigen gewesen sind.

Zur Bestimmung dieser verschiedenen Bestandtheile verfährt man nach Lunge[2]) wie folgt. 50 g einer Durchschnittsprobe werden schnell, aber sehr gründlich in einem Mörser zerrieben (in den Fabriken kann man manchmal mechanische Vorrichtungen für solche Zwecke herstellen), in

---

[1]) Diese Bestimmung ist wichtig, weil ohne die Gegenwart einer gewissen Menge freien Kalkes, welcher beim Lösen der Sodaschmelze letztere durch die treibende Kraft des Löschens auseinandertreibt, der Auslaugungsprocess sehr unvollständig vor sich geht. Man hat aber beim ersten Vorschmelzen im Revolver („Verkalkung“, engl. „liming“) ja nicht zu lange zu erhitzen: es soll etwas freier Aetzkalk hierbei gebildet werden, aber derselbe soll nicht derart zunehmen, dass beim späteren Auslaugen viel Aetznatron (neben unzersetztem Schwefelnatrium) entstehen kann (Lunge).

[2]) Lunge's Taschenbuch **1883,** 133; Z. angew. Ch. **1890,** 570.

einen Literkolben gebracht und mit lauwarmem, destillirtem Wasser, welches durch Auskochen von Kohlensäure befreit worden war, übergossen, wobei man — was wesentlich ist! — gleich anfangs schüttelt und das Schütteln noch während zweier Stunden öfters fortsetzt. Ohne baldiges und gründliches Schütteln bildet sich an dem Boden ein fester, später nicht mehr zu zertheilender Kuchen.

1. Freier Kalk. Nach zwei Stunden füllt man den Kolben bis zur Marke an und entnimmt nun zunächst nach gründlichem Durchschütteln Proben von je 5 ccm zur Bestimmung von freiem Kalk und Gesammtkalk. Für beide Bestimmungen bedient sich Lunge nicht einer Pipette mit langer, dünner Ablaufröhre, welche sich leicht durch den Sodaschlamm verstopft, sondern einer Pipette, deren Gefäss sofort in die Auslaufspitze übergeht (Fig. 56)[1]).

Fig. 56.

Man spritzt den aussen anhängenden Schlamm ab, entleert die Pipette in ein Becherglas, spült mit Wasser nach, setzt einen Ueberschuss von Chlorbariumlösung und einen Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und titrirt nun mit $^1/_5$ Normal-Oxalsäure, bis die Röthung eben verschwunden ist. Die Einzelproben geben, wenn man immer gut durchschüttelt, durchaus übereinstimmende Resultate.

2. Gesammtkalk. Diese Bestimmung beruht darauf, dass man den in Chlorcalcium übergeführten Kalk in wieder neutral gemachter Lösung mit $^1/_5$ N.-kohlensaurem Natron in kohlensauren Kalk überführt und den Ueberschuss des kohlensauren Natrons zurücktitrirt mit $^1/_5$ N.-Salzsäure. Man versetzt 5 ccm der durchgeschüttelten Flüssigkeit von No. 1 in einem Erlenmeyer'schen Kölbchen mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Salzsäure und erhitzt zum Kochen, bis alle Gase ausgetrieben sind. Hierauf setzt man einen Tropfen Methylorange zu und neutralisirt ganz genau mit Natriumcarbonatlösung, bis die röthliche Farbe eben verschwunden ist. Nun setzt man von der $^1/_5$ N.-Sodalösung 30 bis 40 ccm zu und erhitzt nochmals zum Kochen. Jetzt ist aller Kalk als Calciumcarbonat gefällt; allerdings auch etwaiges Eisenoxyd, Thonerde und Magnesia, deren Menge aber so gering ist, dass sie für vorliegenden Zweck vernachlässigt werden kann. Man ermittelt nun das nicht verbrauchte Natriumcarbonat, indem man alles in einen 200 ccm-Kolben spült, bis zur Marke auffüllt, 100 ccm abfiltrirt und mit $^1/_5$ N.-Salzsäure (eventuell unter Zusatz von etwas mehr Methylorange) zurücktitrirt.

Nach Entnahme der für diese beiden Proben bestimmten Flüssigkeits-

---

[1]) C. Desaga in Heidelberg liefert auf meine Veranlassung Pipetten von 5, 10, 20 und 50 ccm mit weiter Ausflussspitze, aber gewöhnlicher langer und dünner Ablaufröhre, welche namentlich für Analysen von Kalkmilch und ähnlichen kalk- oder schlammhaltigen Flüssigkeiten bestimmt sind.

mengen lässt man den Literkolben verstopft ruhig stehen, bis die Lauge klar geworden ist, und entnimmt nun die Proben für Bestimmung des kohlensauren, kaustischen, schwefelsauren Natrons und des Schwefelnatriums.

3. Kohlensaures Natron. 20 ccm (= 1 g Rohsoda) werden mit Normalsalzsäure und Methylorange kalt titrirt. Hierdurch erfährt man den alkalimetrischen Gesammtgehalt an Na_2CO_3, NaOH und Na_2S, den man auf Na_2SO_4 umrechnet, wodurch sich nach Hinzuaddiren des als solches (nach No. 7) gefundenen Na_2SO_4 das „Gesammtnatron, ausgedrückt als Na_2SO_4“ ergiebt. Zieht man andererseits vom gefundenen alkalimetrischen Gesammtgehalt die in No. 4 und 5 gefundenen Mengen hiervon ab, so bekommt man die Menge des kohlensauren Natrons, nämlich 0,053 g für jeden Cubikcentimeter der Normalsäure.

4. Aetznatron[1]) wird bestimmt, indem man 20 ccm der Lauge (= 1 g Rohsoda) im Becherglase mit etwa 100 ccm Wasser versetzt, mit überschüssigem Chlorbarium (hierzu werden 15 ccm einer 10proc. Lösung von $BaCl_2$. 2 aq. stets mehr als genügen) fällt, Phenolphtaleïn zusetzt und mit Normalsalzsäure bis zum Verschwinden der rothen Färbung zurücktitrirt. Jeder Cubikcentimeter der Säure zeigt 0,040 g NaOH in 1 g, d. i. der wirklich angewendeten Menge Rohsoda. Hierbei wird auch das Schwefelnatrium mit als Aetznatron bestimmt.

5. Schwefelnatrium. Man verdünnt 20 ccm der Lösung auf ca. 200 ccm, säuert mit Essigsäure an und titrirt schnell mit Jodlösung unter Benutzung von Stärke als Indicator. Wenn man Zehntelnormal-Jodlösung (12,7 g J im Liter) anwendet, entspricht jeder Cubikcentimeter derselben 0,0039 g Na_2S; man kann aber auch eine Lösung von 3,256 g J im Liter anwenden, von der jeder Cubikcentimeter 0,001 g Na_2S anzeigt. Bei Anwendung der Zehntelnormallösung kann man die verbrauchten Cubikcentimeter, durch 10 dividirt, sofort auf die in No. 1 verbrauchte Säuremenge beziehen. Andere niedere Schwefelungsstufen als Na_2S braucht man in frischer Rohsoda nicht zu berücksichtigen.

6. Chlornatrium. Man neutralisirt 20 ccm der Lösung möglichst genau mit Salpetersäure, am bequemsten, indem man von einer Normalsalpetersäure (63 g NO_3H im Liter) gerade soviel Cubikcentimeter zusetzt, als in No. 1 verbraucht worden waren, erhitzt zum Kochen, bis aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben ist, filtrirt von dem etwa ausgeschiedenen Schwefel ab, setzt etwas neutrales Kaliumchromat zu und titrirt mit Silberlösung. Jeder Cubikcentimeter der Zehntelnormal-Silberlösung zeigt 0,00585 g NaCl an, oder von einer im Liter 2,906 g $AgNO_3$ enthaltenden Lösung zeigt 1 ccm 0,001 g NaCl an.

---

[1]) Die hier von uns angegebene Methode der Titration von Aetznatron findet sich im Abschnitte „Kaustische Soda“ näher beschrieben.

7. Schwefelsaures Natron. Man säuert 20 ccm mit nicht zu viel überschüssiger Salzsäure an, bringt zum Kochen und versetzt mit heisser Chlorbariumlösung.

8. Ein Durchschnittsmuster der sämmtlichen Schmelzen wird durch Zusammengiessen einer bestimmten Menge von der Lösung jeder Probe gebildet; dieses wird durch Einleiten von Kohlensäure carbonisirt, filtrirt, die klare Lösung abgedampft und im Trockenrückstande wieder Na_2CO_3, Na_2SO_4 und NaCl bestimmt.

Analysen von Rohsoda sind im 3. Bande dieses Werkes mitgetheilt.

D. Die Rohsodalauge.

Die Rohsoda wurde früher mittelst der französischen Laugerei von Clément und Desormes ausgelaugt. Seit 3 Jahrzehnten ist dieselbe allgemein durch die Shanks'sche Laugerei[1]) ersetzt worden. Letztere besteht aus einem System von 4—6 eisernen Kästen, von welchen jeder ein Wasserzuflussrohr, Dampfrohr, Ablasshahn und zwei Uebersteigrohre enthält. Eines der letzteren dient zum Ueberdrücken der Lauge aus einem Kasten in den benachbarten, das andere führt die gesättigte Rohsodalauge aus dem jeweils den Schluss der Batterie bildenden Kasten in eine Rinne ab.

Das Auslaugen der Rohsoda muss möglichst rasch, mit möglichst wenig Wasser und bei möglichst niedriger Temperatur geschehen. Hieraus lässt sich schon die Schwierigkeit der richtigen Leitung des Auslaugeprocesses erkennen. Mit der Dauer der Digestion und Erhöhung der Temperatur des Wassers nimmt die Menge des Natrons und namentlich des Schwefelnatriums in der Rohsodalauge zu. Auch die Quantität des Wassers beeinflusst — wenn auch nur unbedeutend — den Gehalt an Schwefelnatrium und Aetznatron. Je concentrirter die Lauge, desto geringer der Gehalt an beiden Bestandtheilen.

Den Gang des Auslaugeprocesses möge folgende Beschreibung[2]) veranschaulichen. Man bedeckt zunächst den Doppelboden der Auslaugekästen mit Schlacken aus der Feuerung der Sodaöfen in handgrossen Stücken, welche von der Asche und den kleineren Körnern durch ein grosses Sieb

[1]) Bekanntlich ist diese methodische Laugerei thatsächlich nicht von dem Sodafabrikanten Shanks zu St. Helens, sondern von dem späteren Giessener Physiker Buff in der Kestner'schen Fabrik zu Thann, deren Betrieb er in jungen Jahren leitete, zuerst versuchsweise probirt, später von Dunlop in der Tennant'schen Fabrik zu St. Rollox bei Glasgow in die Praxis eingeführt worden. Man spricht also richtiger von einer Buff-Dunlop'schen Laugerei (vgl. Lunge, Sodaindustrie II, 410).

[2]) Lunge, ibidem S. 419.

befreit worden sind, und macht davon eine etwa 75 cm hohe Schicht; oben darauf streut man noch etwas feinere Schlackenstückchen, um die Oberfläche möglichst zu ebenen. Darauf wird nun die Rohsoda in grossen und kleinen Brocken aus kleinen Waggons (Hunden) gestürzt, bis der Kasten beinahe voll ist, und die Füllung mit grossen Haken soweit geebnet, dass keine grossen Stücke hervorstehen. Die Arbeiter tragen dabei auf den Handtellern starke Lederstücke, um sich vor den oft scharfkantigen Bruchstücken zu schützen. Man darf die Kästen nie so weit füllen, dass nicht die Rohsoda von der zuerst auf sie fliessenden starken Lauge völlig bedeckt wird; einzelne herausragende Stücke muss man mit Haken sorgfältig hinunterziehen, um Oxydation zu Sulfat, Sulfit und Hyposulfit zu vermeiden. Gesetzt in der Kastenreihe

A *B* *C* *D*

sei *D* der eben gefüllte Kasten. Es wird jetzt wahrscheinlich der Kasten *A* schon soweit abgearbeitet sein, dass die von ihm abfliessende Flüssigkeit nur etwa $^1/_2{}^0$ B. zeigt. Man lässt dann ihren flüssigen Inhalt durch den Bodenhahn nach einem dafür bestimmten Reservoir ablaufen und pumpt ihn sofort auf den Kasten *B* auf. In manchen Fabriken hält man dies nicht der Mühe werth, da diese schwache Flüssigkeit mehr Schwefelnatrium etc. enthält, als Natriumcarbonat und lässt sie weglaufen; dann beginnt man in *B* sofort mit reinem Wasser. Jedenfalls lässt man schon mit der schwachen Lauge etwas warmes Wasser auf *B* laufen, so dass die Temperatur auf der Oberfläche im Sommer 32°, im Winter 37° wird; manche gehen bis 40° oder selbst 43, sicher nicht höher. Wenn man mit Dampf arbeitet, so erwärmt man den Kasten *B* gar nicht; auch geschieht dies dann nicht, wenn die Soda so frei wie nur möglich von Aetznatron und Schwefelnatrium sein muss, also z. B. für Bleichereien.

Da nun der Kasten *B* schon von vornherein mit einer schwachen Lauge gefüllt ist, so wird diese durch das oben einfliessende Wasser in das Ueberlaufrohr gedrängt, und zwar von oben nach unten, so dass gerade der stärkste, concentrirteste Theil der Lauge in dem Ueberlaufrohre ansteigt und sich über den Kasten *C* ergiesst. In diesem drängt er nun die schon schwerere Lauge ebenfalls durch das Ueberlaufrohr hinüber nach *D*, welches noch trockene Rohsoda enthält, sich aber allmählich mit Lauge füllen wird, welche bei ihrem Durchströmen durch die frische Rohsoda sich noch mehr verstärkt. Zugleich erwärmt sich die Flüssigkeit hier noch mehr, theils durch die noch heiss (aber ja nicht glühend!) hineingekommene Rohsoda, theils durch die chemische Reaction bei der Hydratirung des Natriumcarbonates; so weit noch Aetzkalk vorhanden ist, durch dessen Löschen und kaustizirende Wirkung auf die Soda. Die Temperatur der Lauge (gemessen an ihrem Ablauf) darf hier auf 58 bis 60° steigen,

darüber hinaus ist es gefährlich zu gehen. Wenn nun der Kasten *D* sich bis zum Niveau des Abflussrohres gefüllt hat, so probirt man zunächst, ob die Lauge stark genug ist; gewöhnlich lässt man sie bei 27° B. schon ablaufen. Sollte sie noch nicht so stark sein, so öffnet man das Abflussventil noch nicht und wartet ein wenig, um der Lauge Zeit zu lassen, sich hinreichend zu verstärken; man wird während dieser Zeit das Wasser absperren müssen, damit es nicht überläuft. Gewöhnlich dauert dies nicht lange; bei 5 oder 6 Gefässen, wo also 4 oder 5 stets in wirklicher Arbeit sind, ist ein Stillstand zu diesem Zwecke überhaupt nicht nöthig.

Wenn die Lauge auf 27° gekommen ist, so bringe man sie durch fortwährendes Nachlaufen von Wasser im Kasten *B* zum Ueberfliessen in *D*. Dabei wird sie zunächst stärker und kommt in der Regel auf 30 bis 31° B. (warm gemessen); stärker als 32° B. sollte man sie nie werden lassen, denn dieses kann nur durch allzulanges Stehen auf der Soda erreicht werden, und Laugen von mehr als 33° B. sind stets voll von Schwefelnatrium und durch Schwefeleisennatrium dunkelgelb bis grün gefärbt. Je heller gelb eine Lauge ist, um so besser; ganz farblos werden sie freilich nicht leicht erhalten. Die Controle besteht also in Beobachtung der Farbe, der Grädigkeit, der Temperatur und selbstredend wenigstens einmal täglich in einer Analyse im Laboratorium.

Allmählich wird nun freilich die Lauge wieder schwächer, und wenn sie bei etwa 25° (manche gehen nur bis 27°) angekommen ist, so hört man auf, sie abfliessen zu lassen. Inzwischen ist nun der feuchte Inhalt von *A* ausgeschaufelt und dieser Kasten gründlich gereinigt, die Siebplatten entfernt und der Raum darunter mit einem Wasserstrahl ausgewaschen worden. Diese gründliche Reinigung trägt viel zur Erhaltung von guten Laugen bei. Man hat darauf die Siebplatten wieder eingelegt und den Kasten mit roher Soda gefüllt; er ist also schon bereit, wenn man im Kasten *D* mit der Grädigkeit soweit hinunter gekommen ist, dass man nicht mehr siedewürdige Lauge ablaufen lassen kann. Man schliesst jetzt das Ablaufventil von *D* und öffnet das Uebersteigventil, so dass die Lauge jetzt nach *A* übertritt und dort genau so wirkt, wie sie es vorher in *D* gethan hatte. Mittlerweile wird auch die aus *B* nach *C* übersteigende Lauge zu schwach geworden, d. h. auf $^1/_2$° B. gesunken sein; man schliesst daher den Uebersteiger, macht *C* zum Frischwasserkasten und behandelt *B* genau so, wie man vorhin *A* behandelt hatte.

Auf diese Weise wird ein fortwährender Turnus hergestellt. Je regelmässiger und continuirlicher die Flüssigkeiten laufen können, desto reiner und reicher werden sie auch; Stillstände sind also möglichst zu vermeiden. In den englischen Fabriken, wo man Sonntags stillsteht, sind die Montagslaugen fast regelmässig schlechter.

Man hat also wesentlich nur auf folgende Punkte sein Augenmerk zu

richten: 1. auf die richtige Temperatur des einlaufenden Wassers und der auslaufenden Lauge; 2. auf die richtige Stärke der letzteren; auf die intermediären Kästen kommt es gar nicht an, da diese sich von selbst nach dem Endkasten richten und ist daher eine Beschreibung der Arbeit mit mehr als vier Kästen ganz unnöthig; 3. auf die richtige Abwässerung und Erschöpfung der Rohsoda bei regelmäs sigem und continuirlichem Abfluss der Lauge.

Die Behandlung der Rohsoda aus rotirenden Oefen beim Auslaugen ist etwas verschieden von derjenigen der gewöhnlichen Rohsoda, weil hier warmes Wasser nicht ausreicht, um sie zu erschöpfen, trotz der absichtlich herbeigeführten Anwesenheit von Aetzkalk, wie sie oben (S. 349) beschrieben worden ist. Man muss hier stets Dampf mit zu Hülfe nehmen und thut dies in folgender Weise.

In jedem Kasten befinden sich an zwei diagonal gegenüberstehenden Stellen Dampfrohre, welche von oben her kommen und nur etwa 45 bis 60 cm hineinragen, so dass sie nur wenig unter die Oberfläche der starken Lauge tauchen. Das frische Wasser wird hier im Sommer ganz kalt, im Winter nur mässig (auf etwa 20°) erwärmt angewendet.

Dagegen erhält man den letzten Kasten, in welchem die frische Rohsoda mit starker Lauge zusammenkommt, durch Einströmen von Dampf auf einer Temperatur von 60 bis 65°; dadurch schliessen sich die harten Brode bei Einwirkung der warmen Lauge so weit auf, dass sie der weiteren Auslaugung gut zugänglich werden. Die Temperatur in dem dem letzten („starken") Kasten vorangehenden Kasten wird durch gelegentliche Injection von Dampf, namentlich gerade vor dem Ueberströmen seines Inhaltes in den „starken" Kasten, auf etwa 37 bis 40° erhalten.

Immerhin erfordert die Auslaugung der Cylinder-Soda bedeutend mehr Aufmerksamkeit, als diejenige der gewöhnlichen Rohsoda.

Ein gut ausgelaugter Sodarückstand ist schon äusserlich so gut zu erkennen, dass die Analyse nur sehr selten ein abweichendes Resultat giebt. Er stellt eine gleichmässige, weder schlammige noch zu grobkörnige Masse von blaugrauer bis schwarzgrauer Farbe dar; es kommen nur ganz wenige Stückchen von mehr als Erbsengrösse in ihm vor, die meisten Körner sind darunter. Auch die grösseren Körner lassen sich leicht zerdrücken. Wenn aber in einem Sodarückstande gröbere, besonders harte Stücke vorkommen, von Haselnussgrösse und darüber, dann ist er schlecht ausgelaugt und man erleidet einen bedeutenden Verlust an Soda (Lunge).

Die Rohsodalauge soll von möglichst hellgelber Farbe und nicht stärker als 30—32° B. sein (warm gemessen). Man prüft sie auf ihre Stärke, auf den Gehalt an kohlensaurem und schwefelsaurem Natron, Schwefelnatrium und Chlornatrium, ferner auf Aetznatron, Ferrocyannatrium, Gesammtschwefel und Gesammtgehalt an Kieselsäure und Sesquioxyden.

Die Untersuchung der Rohsodalauge muss, so lange sie noch warm ist, vorgenommen werden; oder man muss sie an einem circa 40° warmen Orte aufbewahren, um Krystallisation zu verhindern.

1. Die Ermittelung der Stärke geschieht mittelst Aräometers oder Densimeters. Aus den Angaben beider Instrumente findet man den Gehalt an kohlensaurem Natron nach den S. 358 folgenden Tabellen[1]).

Nach Versuchen von Lunge[2]) geben diese Tabellen nicht nur den Gehalt an Na_2CO_3 in reinen Natriumcarbonatlösungen, sondern bezeichnen fast ebenso genau auch den Gehalt der gewöhnlichen Rohsodalaugen (sammt ihren Verunreinigungen) an Trockensubstanz.

Lunge hat in seinem Taschenbuch (S. 138—141) eine Tabelle mitgetheilt über den Einfluss der Temperatur auf das specifische Gewicht der Lösungen von kohlensaurem Natron (für die Temperaturen von 0—100°), woraus M. Liebig[3]) folgende Mittelwerthe berechnet hat.

Veränderung des Volumgewichtes von Natriumcarbonat-Lösungen durch Temperaturänderung.
(Annähernde Mittelwerthe für ± 1° C.)

Für Temperaturen von					Für specifisches Gewicht		
0 bis 30°	30 bis 40°	40 bis 50°	50 bis 70°	70 bis 100°	von	bis	
0·0002	0·0004	0·0004	0·0005	0·0005	1·010	1·050	bei 15°
0·0003	0·0004	0·0004	0·0006	0·0005	1·060	1·070	
0·0004	0·0004	0·0004	0·0006	0·0006	1·080	1·110	
0·0004	0·0004	0·0005	0·0006	0·0006	1·120	1·170	
0·0004	0·0004	0·0006	0·0007	0·0007	1·180	1·200	
0·0005	0·0004	0·0005	0·0007	0·0007	1·210	1·240	
—	0·0005	0·0005	0·0007	0·0007	1·241	1·252	bei 30°
—	0·0005	0·0005	0·0006	0·0008	1·263	1·285	

Die Rohlauge oder der beim Eindampfen derselben bleibende Rückstand enthält nach M. Liebig[4]) etwa 66—71 Proc. Natriumcarbonat, 14 bis 25 Proc. Natriumhydroxyd, 2—4 Proc. Natriumchlorid, 0,2—1,5 Proc. Natriumsulfid, 0,1—2,2 Proc. Natriumsulfit, bis zu 0,3 Proc. Hyposulfit, bis zu 8 Proc. Sulfat, etwa 1 Proc. Aluminat, 1 Proc. Silicat, wechselnde Mengen von Natriumcyanid, -ferrocyanid, -sulfocyanid und -fluorid, Natriumphosphat, gelöstes Eisensulfid und in Säuren Unlösliches. (Analysen von Sodarohlaugen siehe in Lunge's Sodaindustrie II, 427 und im 3. Bande

[1]) Lunge's Taschenbuch **1883,** 137 und 138.
[2]) Chem. Ind. **1881,** 376.
[3]) Post, chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I, 795.
[4]) Post's chemisch-technische Analyse, 2. Aufl. I, 774.

Specifische Gewichte von Lösungen von kohlensaurem Natron bei 15°.

Spec. Gewicht	Baumé	Twaddell	Gew.-Proc.		1 cbm enthält kg	
			Na_2CO_3	Na_2CO_3, 10 aq.	Na_2CO_3	Na_2CO_3, 10 aq.
1·007	1	1·4	0·67	1·807	6·8	18·2
1·014	2	2·8	1·33	3·587	13·5	36·4
1·022	3	4·4	2·09	5·637	21·4	57·6
1·029	4	5·8	2·76	7·444	28·4	76·6
1·036	5	7·2	3·43	9·251	35·5	95·8
1·045	6	9·0	4·29	11·570	44·8	120·9
1·052	7	10·4	4·94	13·323	52·0	140·2
1·060	8	12·0	5·71	15·400	60·5	163·2
1·067	9	13·4	6·37	17·180	68·0	183·3
1·075	10	15·0	7·12	19·203	76·5	206·4
1·083	11	16·6	7·88	21·252	85·3	230·2
1·091	12	18·2	8·62	23·248	94·0	253·6
1·100	13	20·0	9·43	25·432	103·7	279·8
1·108	14	21·6	10·19	27·482	112·9	304·5
1·116	15	23·2	10·95	29·532	122·2	329·6
1·125	16	25·0	11·81	31·851	132·9	358·3
1·134	17	26·8	12·61	34·009	143·0	385·7
1·142	18	28·4	13·16	35·493	150·3	405·3
1·152	19	30·4	14·24	38·405	164·1	442·4

Gehalt concentrirterer Lösungen von kohlensaurem Natron bei 30°*).

B.

Specifisches Gewicht bei 20°	Baumé-Grade	Gewichts-Procent		1 Liter enth. Gramm	
		Na_2CO_3	Na_2CO_3 10 aq.	Na_2CO_3	Na_2CO_3 10 aq.
1·308	34	27·97	75·48	365·9	987·4
1·297	33	27·06	73·02	351·0	947·1
1·285	32	26·04	70·28	334·6	902·8
1·274	31	25·11	67·76	319·9	863·2
1·263	30	24·18	65·24	305·4	824·1
1·252	29	23·25	62·73	291·1	785·4
1·241	28	22·29	60·15	276·6	746·3
1·231	27	21·42	57·80	263·7	711·5
1·220	26	20·47	55·29	249·7	673·8
1·210	25	19·61	52·91	237·3	640·3
1·200	24	18·76	50·62	225·1	607·4
1·190	23	17·90	48·31	214·0	577·5
1·180	22	17·04	45·97	201·1	542·6
1·171	21	16·27	43·89	190·5	514·0
1·162	20	15·49	41·79	180·0	485·7
1·152	19	14·64	39·51	168·7	455·2
1·142	18	13·79	37·21	157·5	425·0

A.

Specifisches Gewicht bei 30°	Twaddell-Grade	Gewichts-Procent		1 Liter enth. Gramm	
		Na_2CO_3	Na_2CO_3 10 aq.	Na_2CO_3	Na_2CO_3 10 aq.
1·310	62	28·13	75·91	368·5	994·5
1·300	60	27·30	73·67	354·9	957·4
1·290	58	26·46	71·40	341·3	921·0
1·280	56	25·62	69·11	327·9	884·7
1·270	54	24·78	66·86	314·7	849·2
1·260	52	23·93	64·59	301·5	813·2
1·250	50	23·08	62·15	288·5	778·5
1·240	48	22·21	59·94	275·4	743·0
1·230	46	21·33	57·55	262·3	707·8
1·220	44	20·47	55·29	249·7	673·8
1·210	42	19·61	52·91	237·3	640·3
1·200	40	18·76	50·62	225·1	607·4
1·190	38	17·90	48·31	214·0	577·5
1·180	36	17·04	45·97	201·1	542·6
1·170	34	16·18	43·38	189·3	510·9
1·160	32	15·32	41·34	177·7	479·5
1·150	30	14·47	39·04	164·4	449·0
1·140	28	13·62	36·75	155·3	419·0

*) Es ist hier ausnahmsweise diese Temperatur, statt 15°, als Einheit gewählt worden, weil die concentrirteren Lösungen bei 15° nicht bestehen können.

dieses Werkes.) Das Natriumchlorid rührt von dem im Sulfat enthaltenen her; ein hoher Natriumsulfitgehalt wird durch „rothe Brode", durch zu hohe Temperatur beim Auslaugen oder zu langsames Auslaugen verursacht; abnorme Mengen von Sulfat rühren von schlechten, „verbrannten" und „weichen" Broden her, ein zu grosser Gehalt an Aetznatron ist durch zu grosse Mengen angewendeter Kohle und durch zu warmes Auslaugen bedingt.

2. Die chemische Untersuchung der Rohsodalauge[1]).

a) Kohlensaures Natron. Man titrirt 2 ccm mit Normalsalzsäure. Bei Anwendung von Methylorange setzt man zur Abkühlung vorher etwas kaltes Wasser zu. Von der gefundenen Zahl zieht man die sub b) und $^1/_{10}$ der sub c) gefundenen Zahl ab.

b) Aetznatron. Man wendet 2 oder 5 ccm an und verfährt im Uebrigen genau nach S. 352.

c) Schwefelnatrium. Wird in 2 ccm genau nach S. 352 bestimmt. Der durch andere niedere Schwefelungsstufen verursachte Fehler kann vernachlässigt werden.

d) Schwefelsaures Natron. 2 ccm werden nach S. 353 behandelt.

e) Chlornatrium. 2 oder 5 ccm werden auf die S. 352 angegebene Weise neutralisirt und titrirt.

f) Ferrocyannatrium. Zur Bestimmung desselben wendet man gegenwärtig nicht mehr die bekannte de Haën'sche Chamäleon-Methode an (Bildung von Berliner Blau, Zersetzen desselben mit Natronlauge auf dem Filter und Titriren des rückgebildeten Ferrocyannatriums im Filtrate), weil sie reichlich 6mal so viel Zeit zur Ausführung erfordert (3—4 Stunden), als die Hurter'sche Kupfervitriol-Methode in der weiter unten angegebenen Modification. Diese Methode in ihrer ursprünglichen Fassung[2]) litt an dem Uebelstande, dass die im Ueberschuss zugesetzte Chlorkalklösung ein langwieriges Austreiben des Chlors zur Folge hatte, wobei leicht Zersetzung des gebildeten Ferridcyannatriums eintrat. Lunge und Schäppi[3]) setzten desshalb gerade nur die zur Oxydation nöthige Menge verdünnter Chlorkalklösung hinzu. Statt derselben wird jetzt allgemein eine starke Chlorkalklösung angewendet, weil, wie Schäppi fand, die Oxydation der Schwefelverbindungen durch verdünnte Chlorkalklösung oft zu lange dauert, viel Verlust durch Tüpfeln und auch nicht selten ein Grünwerden der Flüssigkeit durch Zersetzung von Ferrocyanwasserstoffsäure verursacht.

---

[1]) Nach den Vereinbarungen deutscher Sodafabrikanten in Lunge's Taschenbuch **1883,** 135.

[2]) Chem. N. **39,** 25; Lunge's Sodaindustrie II, 430.

[3]) Chem. Ind. **4,** 370.

In dieser neuen Modification[1]) wird die Methode wie folgt ausgeführt. Man entnimmt 20 ccm der Lauge oder bei geringem Cyangehalt auch mehr, macht mit Salzsäure sauer und fügt aus einer Bürette starke Chlorkalklösung unter gutem Umschwenken zu. Von Zeit zu Zeit bringt man einen Tropfen der Mischung auf einen weissen Teller zu einem Tropfen verdünnter, von Chlorür freier Eisenchloridlösung. Wenn dabei kein Berliner Blau entsteht, sondern das Gemisch beider Tropfen braun wird, so ist alles oxydirt und dabei auch alles Ferrocyan in Ferridcyan umgesetzt. Ein Tropfen Chlorkalklösung im Ueberschuss schadet nichts; wenn man aber zu viel Ueberschuss davon hat oder durch das Tüpfeln zu viel Flüssigkeit verloren zu haben glaubt, so nimmt man eine neue Probe, wobei man den Chlorkalkzusatz aus der Bürette leicht von vornherein fast genau treffen und durch wenige Tüpfelproben beendigen kann.

Zu der oxydirten Flüssigkeit setzt man aus einer Bürette Zehntelnormal-Kupferlösung (enthaltend 3,175 g Cu oder 12,475 g krystallisirtes Kupfervitriol im Liter), wodurch gelbes $Cu_3 Fe_3 Cy_{12}$ gefällt wird. Von Zeit zu Zeit probirt man, indem man einen Tropfen der trüben Flüssigkeit auf einem Porzellanteller mit einem Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zusammenbringt. So lange noch eine blaue Färbung eintritt, durch Einwirkung des $Fe SO_4$ auf noch vorhandenes $Na_6 Fe_2 Cy_{12}$, setzt man mehr Kupferlösung zu, bis die Probe auf dem Teller nicht mehr blau oder grau, sondern deutlich röthlich wird. Alsdann ist kein $Na_6 Fe_2 Cy_{12}$ mehr vorhanden und das $Fe SO_4$ auf dem Teller reducirt daher jetzt das gelbe Ferridcyankupfer zu rothem Ferrocyankupfer. Die erste merkliche Röthung muss als Endreaction betrachtet werden, obwohl sie nach Kurzem wieder verschwindet. Jeder Cubikcentimeter der Kupferlösung sollte 0,01013 g $Na_4 Fe Cy_6$ anzeigen; dies ist jedoch nach neueren Versuchen nicht der Fall, sondern man verbraucht zu wenig Kupferlösung und muss jeden Cubikcentimeter derselben = 0,0123 g $Na_4 Fe Cy_6$ setzen oder noch besser den Wirkungswerth der Kupferlösung gegenüber reinem Ferrocyankalium durch Versuche festsetzen.

g) Gesammt-Schwefel. 5 ccm Lauge wird mit überschüssiger starker Chlorkalklösung und Salzsäure oxydirt; man muss überschüssiges Chlor stark riechen. Dann filtrirt man und fällt mit Chlorbarium.

h) Gesammtgehalt an Kieselsäure und Sesquioxyden. Man übersättigt 100 ccm Lauge mit Salzsäure, kocht, setzt eine beträchtliche Menge Salmiaklösung hinzu, übersättigt mit Ammoniak und kocht, bis der Ammoniakgeruch vollständig verschwunden ist. Der Niederschlag setzt sich leicht ab und kann gut filtrirt und ausgewaschen werden. Beim Auswaschen mit heissem Wasser wird er intensiv blau (durch Bildung

[1]) Lunge's Taschenbuch **1883**, 135.

von Berliner Blau?). Man glüht und wägt den aus SiO_2, Al_2O_3 und Fe_2O_3 bestehenden Niederschlag.

i) Eine grössere Probe der Rohsodalauge wird durch Einleiten von CO_2 carbonisirt, filtrirt, zur Trockniss verdampft und der Rückstand auf Alkalinität, Na_2SO_4 und NaCl untersucht.

Zur annähernden Bestimmung von Rhodannatrium säuert Hurter[1]) die Lauge an, fügt Zinkchlorid zur Ausfällung des Ferrocyannatriums hinzu, filtrirt, fügt zum Filtrate Eisenchlorid und ermittelt den Rhodangehalt colorimetrisch durch Vergleichung mit verschiedenen, mit Eisenchlorid versetzten Lösungen von bekanntem Rhodangehalt.

E. Sodamutterlaugen.

Während man im Fabriksbetriebe bei dem geringen Gehalte der Rohsodalaugen an Sulfit und Hyposulfit die Bestimmung der letzteren in der Rohlauge vernachlässigt, macht sich bei den Mutterlaugen das Bedürfniss nach einer rasch durchführbaren Bestimmungsmethode geltend.

Kalmann und Spüller[2]) haben dafür folgendes Verfahren mitgetheilt.

1. In einem gemessenen Volumen der Lauge bestimmt man die Gesammtalkalität mit Normalsäure und Methylorange als Indicator. Der verbrauchten Säuremenge entspricht der Gehalt an Natriumcarbonat + Natriumsulfid + Natriumhydroxyd + der Hälfte des Natriumsulfites[3]).

2. In einem gleichen Volumen der Lauge wird nach vorhergegangenem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure und Zugabe von Stärkekleister am besten mit einer $^1/_{10}$ N.-Jodlösung titrirt. Der verbrauchten Jodmenge entspricht der Gehalt an Natriumsulfid + Natriumsulfit + Natriumhyposulfit.

3. Aus einem doppelt so grossen als in 1 und 2 verwendeten Volumen der Lauge fällt man mit alkalischer Zinklösung das Sulfid, bringt auf ein bestimmtes Maass, filtrirt die Hälfte ab, säuert mit Essigsäure an und titrirt mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung und Stärkekleister. Die verbrauchte Jodmenge entspricht dem Natriumsulfit und Natriumhyposulfit.

4. Ein 3—4 fach so grosses Volumen der Lauge, als in 1 und 2 verwendet wurde, versetzt man mit Chlorbariumlösung im Ueberschuss, füllt mit ausgekochtem Wasser auf ein bestimmtes Volumen auf, filtrirt nach dem Absetzen des Niederschlages

a) $^1/_3$ bezw. $^1/_4$ ab und titrirt mit Normalsäure. Die verbrauchte Säuremenge ist gleich dem Natronhydrat + dem Natriumsulfid.

---

[1]) Chem. News **39,** 25.

[2]) Dingl. **264,** 456.

[3]) Weil gegen Methylorange Na_2SO_3 alkalisch, $NaHSO_3$ neutral reagirt (siehe S. 122).

b) Säuert man ein neues Drittel bezw. Viertel des Filtrates mit Essigsäure an und titrirt mit $^1/_{10}$ N.-Jodlösung. Die verbrauchte Jodmenge entspricht dem Gehalt an Natriumsulfid + Natriumhyposulfit. Die einfache Rechnung ist alsdann folgende:

2 — 4b = A ccm	$^1/_{10}$ N.-Jodlösung,	entsprechend dem	Na_2SO_3.
2 — 3 = B -	-	-	Na S.
4b — (2 — 3) = C -	-	-	$Na_2S_2O_3$.
4a — $^1/_{10}$ B = D -	Normalsäure,	-	Na OH.
1 — (4a + $^1/_{20}$ A) = E -	-	-	Na_2CO_3.

F. Carbonisirte Laugen

werden gerade so wie Rohlaugen untersucht[1]), hierzu kommt noch die Bestimmung schon gebildeten Bicarbonats nach Lunge[2]). Man setzt zu der Lauge eine bekannte Menge Halb-Normal-Ammoniak (oder schwächeres), wodurch alles Bicarbonat in Carbonat umgewandelt wird, während ein gewisser Ueberschuss an freiem Ammoniak zurückbleibt. Um letzteren ermitteln zu können, versetzt man mit einem Ueberschuss von Chlorbarium und titrirt einen aliquoten Theil des Filtrates mit Normalsalzsäure.

Die nährere Ausführung der Untersuchung ist folgende[3]). Man versetzt in einem 100 ccm-Kolben 20 ccm der carbonisirten Lauge (oder nach Umständen mehr) mit 10 ccm (auf völlige Abwesenheit von Kohlensäure zu prüfendem!) Halb-Normal-Ammoniak (= 0,0085 g NH_3 im Liter) und einem Ueberschusse von Chlorbarium, füllt mit kaltem Wasser zur Marke auf, lässt in dem gut verschlossenen Kolben absetzen, giesst durch ein trockenes Filter, pipettirt 50 ccm des Filtrates heraus und titrirt mit Normalsalzsäure, wovon man x ccm verbraucht. Die Formel 11 (10—x) giebt dann die Menge der als Bicarbonat in der angewendeten Menge Lauge vorhandenen CO_2 in Milligrammen an. Um diese mit der Gesammtkohlensäure zu vergleichen, kann man eine neue Probe der Lauge mit Normalsalzsäure in der Kälte mit Methylorange titriren; die dabei verbrauchten Cubikcentimeter, multiplicirt mit 22, geben die Milligramme von als Monocarbonat vorhandener Kohlensäure an. Der letztere Posten, addirt zu dem vorigen, giebt die Gesammt-Kohlensäure.

Vgl. auch die in den späteren Abschnitten „Soda" und „Bicarbonat" angegebene Modification dieser Methode der Bestimmung von Bicarbonat.

---

[1]) Ueber den technischen Process des Carbonisirens siehe unter „III. Die Soda. Allgemeines".

[2]) Chem. Ind. **1881,** 369.

[3]) Lunge's Taschenbuch **1883,** 136.

II. Der Sodarückstand.

A. Allgemeines.

Die beim Auslaugen der Rohsoda (S. 353) verbleibenden Rückstände bilden eine grosse Calamität des Leblanc-Verfahrens. Je 1 t Soda giebt $1—1^1/_2$ t solcher Rückstände, welche, wenn sie nicht in's Meer gestürzt werden konnten, sich mit der Zeit in grossen Halden rings um die Sodafabriken auflagerten. Nach Ost[1]) lagerten bei Widness noch Ende der 80er Jahre über 8 Millionen Tonnen alte Rückstände, zu denen täglich 1000 t neue hinzukamen. Diese Halden bildeten durch Einwirkung der Atmosphärilien (Luft, Wasser, Kohlensäure) lösliche Sulfhydrate, Polysulfide, Sulfite und Thiosulfate, welche, in gelben Laugen abfliessend, Flüsse und Luft verpesteten. Auch kann durch Selbsterhitzung Entzündung eintreten unter Entwickelung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff.

Die frischen, von den Shanks'schen Auslaugekästen kommenden Sodarückstände bestehen hauptsächlich aus Schwefelcalcium, neben kohlensaurem Kalk, Aetzkalk, Schwefelnatrium, Schwefeleisen, Kohle etc.

In den in Haufen gelagerten Rückständen befinden sich ausser unverändertem Calciumsulfid noch Calciumhydroxyhydrosulfid, Calciumhydrosulfid, Calciumhydroxyd und Schwefelwasserstoff. Zum Verständniss der Veränderungen in Sodarückständen, welche für die Wiedergewinnung des Schwefels von Wichtigkeit sind, ist besonders beachtenswerth die Abhandlung von Divers[2]), der wir das Nachfolgende entnehmen.

Das Calciumsulfid der Rückstände liefert zunächst Hydroxyhydrosulfid, welches die Quelle des in den Auslaugewässern enthaltenen Schwefelwasserstoffes bildet.

$$\text{I.}\quad CaS + H_2O = Ca\begin{matrix}SH\\OH\end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad Ca\begin{matrix}SH\\OH\end{matrix} + H_2O = Ca(OH)_2 + H_2S.$$

Das Calciumhydroxyhydrosulfid bildet mit diesem sich entwickelnden Schwefelwasserstoff Calciumhydrosulfid.

$$Ca\begin{matrix}SH\\OH\end{matrix} + H_2S = Ca(SH)_2 + H_2O.$$

---

[1]) „Lehrbuch der technischen Chemie". S. 84.

[2]) J. Soc. Chem. Ind. **1884,** 550; Chem. Z. **1885,** 109.

Die schnellere Lösung des Schwefels als Pentasulfid und Thiosulfat beim Durchblasen von Luft durch die feuchten Massen wird augenscheinlich dadurch bedingt, dass die Hydration durch die in Folge von Oxydation frei werdende Wärme begünstigt wird. Die Hoffnung, Sodarückstände unter Erzielung concentrirter Lösungen auslaugen zu können, muss aufgegeben werden, da das Hydroxyhydrosulfid in Hydrosulfidlösung unlöslich und unzerlegbar ist. Die Versuche, beinahe allen Schwefel der Rückstände schnell als Calciumhydrosulfid in Lösung zu bringen durch Erhitzen der Masse mit Wasser unter Druck, scheiterten an zwei Uebelständen: an dem Gebrauche sehr grosser Wassermengen und der starken Entwickelung von H_2S. Der erstere Umstand erklärt sich durch die Unlöslichkeit des Hydroxyhydrosulfides in Calciumhydrosulfidlösung, und der zweite Umstand findet durch die leichte Umwandlung der concentrirten Hydrosulfidlösung in Hydroxyhydrosulfid und H_2S oder der verdünnten Lösung in Kalk und Schwefelwasserstoff Erklärung. Divers glaubt demzufolge nicht, dass es jemals gelingen wird, eine concentrirte Lösung von Calciumhydrosulfid aus den Rückständen zu erhalten.

Durch die abwechselnd mit Auslaugung erfolgende Oxydation der Rückstände wird ein Gemisch von Calciumpolysulfid (hauptsächlich CaS_5) und Calciumthiosulfat, und schliesslich letzteres allein erhalten. Die directe Oxydation der Hydrosulfide kommt — wenn sie überhaupt stattfindet — kaum in Betracht und gelangt Divers zu dem Schlusse, dass es in feuchten Rückständen oder in irgend einer anderen Form von Calciumsulfid oder Calciumhydrosulfiden der Schwefelwasserstoff ist, der oxydirt wird, wobei die atmosphärische Oxydation sich auf Oxydation des Wasserstoffes des Schwefelwasserstoffes beschränkt.

Bekanntlich giebt Kalk beim Kochen mit Schwefel Calciumpentasulfid und -thiosulfat:

$$3\,Ca(OH)_2 + 12\,S = S\,O_2 < \begin{matrix} O \\ S \end{matrix} > Ca + 2\,Ca\,S_5 + 3\,H_2O.$$

Es ist anzunehmen, dass Schwefel im Moment des Freiwerdens und wo er zugleich mit dem Calciumhydroxyd auf das innigste gemischt ist, eine eben so grosse Wirkung besitzt, wie gewöhnlicher Schwefel beim Kochen. Die chemischen Zersetzungsprocesse in den Rückständen durch Luft und Wasser sind dann einfach folgende: Die letzten Producte der Hydrolyse des Calciumsulfides sind Calciumhydroxyd und Schwefelwasserstoff; letzterer wird zu Wasser und Schwefel oxydirt, wovon der Schwefel mit dem Calciumhydroxyd in bekannter Weise in oben angegebenem Sinne reagirt.

Die Umwandlung des Pentasulfids in Thiosulfat erklärt sich dadurch, dass ersteres, wie schon erwiesen, im Verlaufe seiner Hydrolyse in Calciumhydroxyd, Schwefelwasserstoff und Schwefel zerfällt; der Wasser-

stoff des Schwefelwasserstoffes wird durch den Sauerstoff der Luft oxydirt und der Schwefel reagirt mit dem Calciumhydroxyd unter Bildung von Thiosulfat und Rückbildung von etwas Pentasulfid, das nun von Neuem der Zersetzung unterliegt.

Von den zahlreichen Regenerations-Verfahren des Schwefels der Sodarückstände seien hier berücksichtigt die vier Verfahren von Schaffner, Mond, Schaffner-Helbig und Chance, von welchen letzteres zur Zeit das einzige wesentlich in Betracht kommende und relativ aussichtsreiche ist.

1. Das Verfahren von Schaffner. Man lässt (oder richtiger: liess) den feuchten Sodaschlamm in Form grosser Haufen an freier Luft etwa 3 Wochen oxydiren. Das Wasser verdunstet zum grösseren Theil und die Haufen nehmen im Innern in Folge der stattfindenden Oxydation eine gelblich grüne Farbe an. Es bilden sich Polysulfurete. Man laugt die Masse zunächst in Auslaugekästen aus und leitet alsdann zur Oxydation mittelst eines Ventilatorgebläses längere Zeit einen Luftstrom hindurch. Die erhaltenen rothgelb gefärbten „Schwefellaugen“[1]) werden mit Salzsäure in einem eigenen Schwefelfällungsapparat gefällt. Die hierbei entweichende schweflige Säure wird durch neue Schwefellauge geleitet, wodurch in letzterer folgende chemische Reaction stattfindet:

$$2\ Ca\,S_2 + 3\ SO_2 = 2\ S_2\,O_3\,Ca + 3\ S.$$

Diese vorwiegend aus Thiosulfat bestehende Lauge wird ebenfalls mit Salzsäure gefällt, die hierbei entweichende schweflige Säure abermals in „Schwefellauge“ geleitet u. s. w.

Der gefällte Schwefel ist bei diesem so wie bei Mond's Verfahren, in Folge zu weit gegangener Oxydation mit Gyps verunreinigt. Er muss desshalb in einem geschlossenen, geneigten Kessel mit Rührwerk durch Dampf von 3—4 Atmosphären ausgeschmolzen, vom obenauf schwimmenden Gyps klar abgelassen und durch Umschmelzen und Durchblasen von Luft vollkommen rein und geruchlos erhalten werden.

2. Das Verfahren von Mond hatte sich bisher hauptsächlich in Deutschland eingebürgert. Auf der chemischen Fabrik „Rhenania“ zu

[1]) Die Untersuchung dieser oxydirten Schwefellaugen wurde schon früher, als das Schaffner'sche Verfahren noch weit mehr praktische Bedeutung hatte, als heute, nur zuweilen in den Sodafabriken vorgenommen. Man hat zu bestimmen: unterschweflige und schweflige Säure, Schwefelsäure, Sulfhydrat, Gesammt-Kalk, Gesammt-Schwefel und Polysulfurete (aus der Differenz). Die Untersuchung erfolgt nach Stahlschmidt (Dingl. **1872, 205,** 229) und wurde von ihrer Wiedergabe dieses Mal von uns Abstand genommen, da der Gegenstand an Bedeutung sehr verloren hat und da sich bei den mitgetheilten Methoden der Bestimmung der Sodamutterlaugen (S. 361) und der analytischen Controle des Mond'schen Verfahrens (S. 377) ausserdem hinlängliche Anhaltspunkte für derartige Untersuchungen bieten.

Stolberg bei Aachen, welche in den 70er Jahren das Schaffner'sche Verfahren eingeführt hatte, wurde später bis zu dem Jahre 1888 das Mond'sche Verfahren nach Ost[1]) wie folgt ausgeführt. Man liess die frischen Rückstände kurze Zeit an der Luft trocknen, schichtete sie dann lose und gleichmässig in eiserne Kästen auf hölzernen Siebböden und blies zur Oxydation 24 Stunden Luft hindurch. Alsdann wurden die löslichen Schwefelverbindungen in denselben Kästen ausgelaugt, dann wieder oxydirt, ausgelaugt und so drei- bis fünfmal fort, bis der Rückstand keinen oxydirbaren Schwefel mehr enthielt; die schwächeren Laugen wurden durch wiederholte Benutzung zum Auslaugen angereichert. Schliesslich gelangten die Laugen in Holzbütten mit Rührwerk, in denen sie bei 60° mit verdünnter Salzsäure versetzt wurden. Wenn Lauge und Säure abwechselnd in richtigem Verhältniss zufliessen, fällt der Schwefel vollständig und in dichter Form aus.

Die hierbei vor sich gehende Einwirkung von Luft und Wasser auf die Sodarückstände verläuft nach folgenden Reactionen:

$$2\,CaS + 2\,H_2O = Ca(SH)_2 + Ca(OH)_2$$
$$Ca(SH_2) + O = CaS_2\,^2) + H_2O$$
$$Ca(SH_2) + 4\,O = S_2O_3Ca + H_2O$$

oder

$$CaS_2 + 3\,O = S_2O_3Ca.$$

Calciumpolysulfid nimmt bei fortgesetzter Oxydation ab, Thiosulfat mehr und mehr zu, letzteres geht schliesslich weiter in Calciumsulfit und in Sulfat über. Die Salzsäure wirkt darauf nach folgenden Gleichungen ein:

1. $Ca(SH)_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,H_2S.$
2. $CaS_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2S + S.$
3. $S_2O_3Ca + 2\,HCl = CaCl_2 + SO_2 + S + H_2O.$

Sulfit giebt ebenfalls SO_2. Die aus SO_2 und H_2S nebenbei entstehenden Polythionsäuren[3]) werden durch nachfliessendes Calciumpolysulfid wieder in Thiosulfat verwandelt, so dass schliesslich aller Schwefel gefällt werden kann.

Es kommt Alles darauf an, die Oxydation so zu leiten, dass die nach

[1]) Lehrbuch der technischen Chemie. S. 84.

[2]) Stahlschmidt (Dingl. **1872, 205,** 229) fand in 25 ccm einer von ihm untersuchten Schaffner'schen oxydirten Schwefellauge 0,309 g CaS_5 und 1,106 g $4\,CaO.\,CaS_4 + 18$ aq. und kein CaS_2. Die Laugen enthalten nach ihm also vorwiegend CaS_5 und CaS_4 als Calciumoxytetrasulfid von obiger Formel. Dieses „Rose'sche Salz" fand Stahlschmidt (l. c.), wie auch Lunge (Sodaindustrie II, 597) in einer mehrere Monate bei Luftabschluss aufbewahrten Schwefellauge in prachtvollen orangerothen Spiessen von 75 bis 125 mm Länge auskrystallisirt.

[3]) Ueber die stattfindende Bildung von Trithionsäure beim Fällen der oxydirten Schwefellauge mit Salzsäure vgl. Stahlschmidt (l. c.).

obigen Gleichungen entstehenden Moleküle SO_2 und H_2S sich verhalten wie 1 : 2, d. h. auf die nach Gleichung 1 und 2 frei werdenden 3 Mol. H_2S sind $1^1/_2$ Mol. S_2O_3Ca erforderlich. Beide durch die Salzsäure entwickelten Gase setzen sich unter diesen Verhältnissen sofort um in Schwefel und Wasser:

$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S.$$

Die bei dieser Zersetzung anfänglich bestandenen grösseren Schwierigkeiten, namentlich bezüglich der grossen Feinheit und Unfiltrirbarkeit des Schwefels und der gleichzeitigen Bildung von Polythionsäuren, lehrten die Verfahren von Schaffner und Mond zu beseitigen.

Von der „Rhenania" wurden (auf 100 Th. Soda) 13 Th. Schwefel (Theorie 30,1) wiedergewonnen, also unter 50%.

Ueber die analytische Controle des Mond'schen Verfahrens siehe S. 377.

3. Das Verfahren von Schaffner-Helbig wurde beiden Chemikern im Jahre 1878 patentirt und Anfangs von der chemischen Grossindustrie als die endgültige Lösung des Problems betrachtet. Man zersetzte bei diesem Verfahren das Schwefelcalcium durch Chlormagnesium nach der Formel:

$$CaS + MgCl_2 + H_2O = CaCl_2 + MgO + H_2S.$$

Nach dem Austreiben des Schwefelwasserstoffes erfolgte die Regeneration des Chlormagnesiums durch Einwirkung von Kohlensäure (Feuergasen) nach der Formel:

$$MgO + CaCl_2 + CO_2 = MgCl_2 + CaCO_3.$$

Der zu Anfang des Processes erhaltene Schwefelwasserstoff wurde mit Pyritröstgasen in Schwefel übergeführt:

$$2\,H_2S + SO_2 = 3\,S + 2\,H_2O.$$

Es wurde hierbei der Schwefel zu 90—95% wiedergewonnen, der Kalk als (zur Rohsodaschmelze tauglicher) kohlensaurer Kalk zu ca. 80% und das Chlormagnesium mit geringem Verluste[1]). Hierzu kam noch die Gewinnung von Schwefel, welcher aus den Röstgasen der Pyrite abgeschieden wurde und etwa 50 Proc. des aus den Sodarückständen allein zu gewinnenden Schwefels ausmachte.

Das Schaffner-Helbig'sche Verfahren wurde in den Jahren 1882 und 1883 von Chance in England mit bedeutendem Capitalaufwande eingeführt, wobei er im Wesentlichen den Schwefelwasserstoff durch Verbrennung in Schwefelsäure überführte, was sich empfahl, da einerseits die Zersetzung

[1]) Chem. Z. **1890,** No. 63 (Vortrag von Grüneberg, gehalten in der Sitzung des Chemiker-Vereins in Köln am 25. Juli 1890).

des H_2S mit SO_2 auch unter Anwendung von Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung, die von Schaffner und Helbig angewandt wurden, um die Bildung von Polythionsäuren zu verhindern und den Schwefel zur ordentlichen Abscheidung zu bringen, nicht vollständig glatt verläuft und andererseits der Schwefel in zu grosser Menge wiedergewonnen worden wäre, als dass man denselben hätte vortheilhaft verwenden können. Zwar gelang es Chance, die Kosten des Verfahrens so weit zu verringern, dass der Schwefel auf die Hälfte des Preises, wie er im Pyrit bezahlt wurde, zu stehen kam. Angesichts dieser Concurrenz aber setzten im Herbste 1883 die vereinigten Pyritgesellschaften den Preis auf die Hälfte herab und gingen mehrjährige Lieferungsverträge mit den Fabriken ein, was dann zur weiteren Folge hatte, dass Niemand die grossen Kosten der Einrichtung des Schaffner-Helbig'schen Verfahrens auf sich nehmen wollte und Chance selbst den Betrieb desselben wieder einstellte.

4. Das Chance-Verfahren[1]) ist ohne allen Zweifel das Verfahren der Zukunft, soweit man überhaupt von der dem Untergange geweihten Leblanc-Sodaindustrie eine solche in beschränkten Grenzen noch annehmen kann. In England arbeiten gegenwärtig mindestens wohl zwei Dutzend Fabriken nach dem Verfahren von Chance, darunter die grösste aller Chance-Anlagen, die der Newcastle Chemical Works von Allhusen, welche mit einem Kostenaufwande von 1 500 000 M. erbaut wurde. Auch in Oesterreich-Ungarn (Hruschau in Oesterr.-Schlesien) und in Frankreich (St. Fons, einer Fabrik der Gesellschaft St. Gobain) sind Chance-Anlagen gemacht worden. Die Thatsache, dass in Deutschland der Chance-Process noch keinen Eingang gefunden hat, erklärt sich aus dem entschiedenen Ueberwiegen der Ammoniaksodafabrikation in diesem Lande. In Deutschland wird die Leblancsodafabrikation ohne Zweifel zuerst, in England zuletzt vom Ammoniaksodaprocess endgültig und gänzlich ersetzt worden sein.

Bei den jetzigen Schwefelpreisen ist zwar die Rentabilität des Chanceverfahrens vorläufig gesichert. Es darf aber nicht ausser Acht gelassen werden, dass die allgemeine Einführung des rauchlosen Schiesspulvers einen ausserordentlich wichtigen Abnehmer für Schwefel, die Schwarzpulverfabriken für alle Militärschiesspulver in Wegfall bringt und es dürfte fraglich sein, ob sich bei späteren unzweifelhaft gedrückteren Schwefelpreisen die hohen Anlagekosten des Verfahrens noch gut bezahlt machen.

---

[1]) Die Details desselben finden sich in dem eben erwähnten, in der „Chemiker-Zeitung" mitgetheilten Vortrage von Grüneberg. Vgl. ausserdem über den Chance-Process: Chem. Z. **1888,** 395, 1457; **1889,** 967, 1032 **1890,** 1430. Ueber die hygienischen Uebelstände des Chance-Claus-Processes vgl. Z. angew. Ch. **1891,** 656.

Ganz ausgeschlossen wird natürlich schon in nächster Zukunft die Rentabilität des Schaffner- und Mond-Verfahrens sein, deren Ursprung überhaupt in eine Zeit zurückdatirt, wo die zum Fällen der oxydirten Laugen benutzte Salzsäure ein Nebenproduct und der gewonnene Schwefel ein gut bezahltes Hauptproduct war, während ja jetzt die Salzsäure mit weit grösserem Rechte ein Hauptproduct genannt werden muss, als die Leblancsoda, bei deren Darstellung sie abfällt.

Wir theilen im Folgenden ausführlicher die Arbeit des Chance-Processes mit, da nur durch eine genauere Kenntniss desselben die zugleich vorzunehmenden analytischen Prüfungen (auf brennbares SH_2-Gas, auf Zusammensetzung des SH_2-haltigen Gases und des Kammeraustrittsgases bei Verbrennung der SH_2 zu SO_2 etc.) mit richtigem Verständniss vorgenommen werden können.

Der Gang des Processes ist folgender: Es werden Kalkofengase durch den mit Wasser angerührten Sodarückstand gepresst, wodurch Schwefelwasserstoff erzeugt wird. Dieser wird entweder in Oefen mit überschüssiger Luft zu schwefliger Säure verbrannt und dient dann zur Schwefelsäurefabrikation, oder der Schwefelwasserstoff wird in dem Clausofen bei beschränktem Luftzutritt zu Schwefel verbrannt. Der bleibende Rückstand, hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk in Schlammform bestehend, wird wieder zu Sodaschmelzen oder für Cement verwandt. Die Umsetzung im Sodarückstande geschieht in 2 Phasen, durch deren Trennung es möglich wird, eine grosse Menge inerter Gase, hauptsächlich Stickstoff, auszuschalten und so concentrirtes Schwefelwasserstoffgas zu erhalten. Diese Phasen verlaufen nach den Gleichungen:

$$2\,Ca\,S + H_2\,O + CO_2 = Ca\,(SH)_2 + Ca\,CO_3$$
$$Ca\,(SH)_2 + CO_2 + H_2\,O = Ca\,CO_3 + 2\,H_2\,S.$$

Der glatte Gang des Processes ist abhängig von den möglichst constanten Kohlensäuregasen. Die Kohlensäure wird in 2 grossen Schachtöfen erzeugt, die oben durch Chamotteplatten geschlossen sind und einen seitlichen Abzug für die Kohlensäure haben. Es wird Kalkstein und Koks in den 8 m hohen Ofen abwechselnd hineingestürzt. Das Verhältniss von Kalkstein zu Koks ist 7 : 1. Der gebrannte Kalk wird unten abgezogen und nach dem Auslesen der Asche und halbgebrannten Stücke zur Chlorkalkfabrikation verwendet.

Der Reichthum des Kalkofengases ist durch tägliche, jede Stunde wiederkehrende, von einem Arbeiter ausgeführte Kohlensäurebestimmungen, denen sich hin und wieder auch die Bestimmung von Sauerstoff und Kohlenoxyd hinzugesellt, festzustellen. Zur Bestimmung der Kohlensäure in dem Saturationsgase kann man den einfachen Apparat von S. 80 oder mittelst der Bunte'schen Bürette (S. 51) zweckmässig vornehmen lassen. Der Gehalt an Kohlensäure soll bei normalem Gange jedenfalls nicht unter

28% sinken. Der Gehalt an Sauerstoff und Kohlenoxyd soll um 1% herum (etwa zwischen 0,5—1,5% CO und 1—1,5% O) sich bewegen.

Eine gewaltige Saugmaschine, welche ca. 24 Umdrehungen die Minute macht und bei jeder Umdrehung $1^1/_2$ ccm Gas ansaugt, bewirkt die Entfernung der Kohlensäure aus den Oefen. Dieselbe hat zunächst 4 Scrubber zu durchstreichen, in welchen sie durch herabrieselndes Wasser abgekühlt wird. In einigen Werken wird die Abkühlung des Gases in auf- und abgehenden Röhren durch die Luft besorgt. Die Maschine drückt sodann das Gas mit 3 Atm. durch die ziemlich Widerstand bietenden Carbonisers. Diese sind grosse Cylinder von etwa 5 m Höhe bei 2 m Durchmesser, deren je 7 zu einem System vereinigt sind. In jedem Cylinder reicht ein Rohr bis fast zum Boden, durch welches das Gas eintritt, unten ist ein Ablasshahn für den Rückstand, oben am Deckel ein Rohr zum Ableiten der Gase in das Mittelrohr des nächsten Cylinders und auch zum Ableiten entweder des H_2S zum Gasbehälter oder des inerten Gases zum Reiniger. Der Sodarückstand wird mit kleinen Wagen von den Auslaugekästen fortgeführt und in ein rundes Bassin mit Rührwerk gestürzt, wo er durch Zugabe von Wasser in einen dünnen Brei verwandelt wird. Mittelst eines Hahnes am Boden dieses Bassins wird der in fortwährender Bewegung sich befindende dünne Brei durch ein Sieb von $^1/_2$ cm Weite in ein tiefer liegendes Bassin mit Rührwerk abgelassen. Die Knollen und dickeren Bestandtheile bleiben zurück und werden mit „Hopper“ in die See gefahren. Durch eine Pumpe wird der Brei in eine Rinne über die Carbonisers gedrückt und von dort durch Hähne in die einzelnen Cylinder eingelassen. Die Cylinder werden bis zu $^2/_3$ gefüllt, was an einem Wasserstandsrohr beobachtet werden kann. Der Gang des Kohlensäuregases ist dem des Sodarückstandes entgegen, so dass ungefähr abgetriebener Sodarückstand frische Kohlensäure empfängt und der frische Sodarückstand das fast ausgenutzte Gas.

Denken wir uns von den 7 Cylindern 6 in Betrieb, I und II sind eben mit frischem Material beschickt worden, III und IV gehen schon 8 Stunden und V und VI sind fast abgetrieben. Das Gas tritt bei VI ein, trifft hier noch Spuren von $Ca(SH)_2$, welches es in H_2S und $CaCO_3$ zerlegt, was ebenso in V geschieht. Es wird so lange in VI und V Gas eingeleitet, bis das Filtrat einer entnommenen Probe auf Bleipapier nicht mehr reagirt. Es enthält dann der Rückstand ca. 0,37 Proc. des gewinnbaren Schwefels.

In den Cylinder III und IV ist aus den Cylindern V und VI Kohlensäure mit H_2S eingetreten. Die Kohlensäure wird zunächst absorbirt, indem sie einen Theil des Schwefelcalciums in kohlensauren Kalk und Calciumsulfhydrat zerlegt. Der Schwefelwasserstoff wird ebenfalls durch das Schwefelcalcium absorbirt, mit diesem auch Calciumsulfhydrat bildend.

Es kommt also hier ein Punkt, wo der gesammte Schwefel in III und IV als Sulfhydrat enthalten ist. Aus III entweicht dann in die frisch gefüllten Cylinder I und II die in III und IV nicht absorbirte Kohlensäure in geringer Menge mit Spuren von Schwefelwasserstoff, die jedoch beide von dem frischen Materiale absorbirt werden. Die nun aus I in einen Windkessel entweichenden Gase enthalten also zumeist inerten Stickstoff, welcher ausgeschaltet werden kann, indem man ihn in einen mit Eisenoxyd gefüllten Reinigungskasten einführt und von dort in die Luft entlässt. Die Mengen von H_2S in diesem Gase überschreiten niemals $^1/_2$ Proc. Es werden durchschnittlich $1^1/_2$ Stunden lang die inerten Gase ausgeschaltet.

Nehmen wir nun an, dass in III und IV alles Schwefelcalcium in Calciumsulfhydrat umgewandelt ist, und die fortwährend durchgepresste Kohlensäure anfängt, das Sulfhydrat zu zerlegen in Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Kalk, so wird nach II ein allmählich an H_2S reicheres Gas überströmen. Der Arbeiter, welcher den Process leitet, hat den Probirhahn zwischen II und III mit einem Bunsenbrenner verbunden, durch welchen er ab und zu das Gas ausströmen lässt und versucht nun, ob das Gas brennbar ist. Zur Vermeidung einer Explosion ist eine Waschflasche eingeschaltet. Sobald das Gas mit heller blauer Flamme brennt, wird die Verbindung zwischen III und II geschlossen und der Hahn, welcher zum Windkessel führt, geöffnet. Hier wird nun der Hahn zu dem Reiniger abgestellt und der zum Gasometer führende Hahn für Schwefelwasserstoff geöffnet. Vom Windkessel führt wieder eine Leitung nach einem Bunsenbrenner, um die Flamme des Gases zu beobachten. Stündlich wird das Gas geprüft und sein Gehalt an Schwefelwasserstoff und Kohlensäure bestimmt. Durchschnittlich enthält es 30 Proc. H_2S und 3 Proc. CO_2.

Die Dauer des Abtreibens von III und IV ist etwa 4 Stunden. Darnach wird das bei III entweichende Gas schwächer an H_2S und stärker an CO_2, was man sofort an dem schlechten Brennen der Schwefelwasserstoffflamme erkennt. Es wird nun III wieder mit II verbunden, die letzten Reste von H_2S werden von II und I absorbirt, und die bei I entweichenden Gase werden in die inzwischen neu gefüllten Cylinder VII und VI eingeführt, worauf bei VI dann wieder die Verbindung mit dem Reiniger hergestellt wird, und sich dann der eben beschriebene Process wiederholt.

Das im Gasbehälter, welcher ca. 50 Fuss Durchmesser und 30 Fuss Höhe hat, aufgesammelte Gas wird täglich 2 Mal auf seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff und Kohlensäure untersucht, indem man beide Gase zusammen absorbirt und den Schwefelwasserstoff für sich durch Absorption mit Natronlauge und Titriren mit Jodlösung bestimmt. Das Gas wird nun entweder in die Pyritöfen eingeführt und zu Schwefelsäure verarbeitet oder in dem Clausofen zu Schwefel verbrannt. Ersteres geht sehr glatt ab. Aus dem Gasbehälter führt ein Rohr durch einen Wasserabschluss nach

den Pyritöfen, wo es in jeden Rost ein Zweigrohr abgiebt. Durch die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs wird eine intensive Hitze erzeugt und so viel Wasser in das Kammersystem eingeführt, dass fast kein Dampf mehr zugeführt zu werden braucht. Die erhaltene Säure ist ganz hell und klar und vollständig arsenfrei.

Während des Verbrennens des Schwefelwasserstoffs werden die Eintritts- wie die Austrittsgase der Kammer einer täglichen Analyse unterworfen. Nach einer ungefähren Durchschnittsanalyse betragen die aus dem Ofen entweichenden Gase:

I	5,2 SO_2	. . .	6,0 O	. . .	1,2 CO_2
II	5,5 -	. . .	7,0 -	. . .	0,5 -

Die continuirliche Probe der Kammeraustrittsgase zeigte durchschnittlich

0,46 Proc. Verlust des angewandten Schwefels,
1,07 - - $NaNO_3$ auf den angewandten Schwefel berechnet,
10,6 - - O.

Aus dem Schwefelwasserstoff wird der Schwefel gewonnen durch Verbrennen des Gases bei beschränktem Luftzutritt nach der Formel $H_2S + O = H_2O + S$.

Das Gas wird, gemischt mit einem genau entsprechenden Quantum Luft, in den Clausofen, einen kreisrunden Ofen, geleitet, wo es eine Lage Ziegelstücke und eine Schicht Eisenoxyd durchzieht und die Reaction eingeht. Der Schwefeldampf geht von hier in eine gemauerte Kammer, woselbst er sich als flüssiger Schwefel absetzt. Diese Kammer steht mit einer zweiten Kammer in Verbindung, in welcher sich der noch nicht condensirte Schwefel als Schwefelblumen abscheidet. Die abgehenden Gase werden, bevor sie in die Luft entweichen, durch den Reiniger von Schwefelwasserstoff und Schwefligsäure, welche in geringen Mengen vorhanden sind, befreit. Für den glatten Verlauf des Processes ist es von besonderer Wichtigkeit, dass das in den Ofen geleitete Gas in seiner Zusammensetzung möglichst constant bleibt.

Der Chance-Process giebt in England zu zahlreichen Klagen Anlass (vgl. Z. ang. Chem. **1891**, 656). Derselbe fällt noch nicht unter die Alkali-Acte. Die Klagen richten sich gegen das Entweichen von SH_2 (vgl. Z. ang. Chem. **1890**, 553). Die Newcastle Chemical Co. hat versucht, die SH_2-halt. Gase durch mit Wasser angerührte Laugenrückstände und dann durch Eisenoxyd zu drücken, doch musste diese Methode aufgegeben werden, weil die Pumpen nicht dicht gehalten werden konnten. In Widnes auf den Werken der British Alkali Co. werden die Gase verbrannt und durch die Bleikammern einer H_2SO_4-Anlage geschickt. Verluste, welche in Folge dessen wegen Verdünnung der Kammergase eintreten, werden durch den Gewinn an Schwefel aus jenen Gasen aufgewogen. In einer

anderen Fabrik werden die Gase in Pyritöfen verbrannt und durch die Cylinder einer Hargreavesanlange geschickt. In den meisten Fabriken hat man besondere Oefen gebaut, um den SH_2 der genannten Gase vor dem Eintritt der letzteren in den Schornstein zu SO_2 zu verbrennen.

Es fehlt also noch ein allgemein befriedigendes Verfahren, mit den Gasen des Chance-Processes fertig zu werden.

B. Die specielle analytische Controle der Sodarückstände und ihrer Regenerations-Verfahren.

1. Der unoxydirte Sodarückstand.

Man nimmt vom Sodarückstand ein möglichst genaues Durchschnittsmuster. Da man die vollständige Untersuchung des Rückstandes in der Regel nur etwa alle 8 oder 14 Tage anstellen wird, so nimmt man zweckmässig täglich je eine oder zwei Proben von dem an demselben Tage frisch auf die Halden abgelagerten Sodarückstand und bringt dieselben sofort in eine grosse mit eingeschliffenem Stöpsel und weiter Oeffnung versehene Flasche. Würde man die Probe — wie dies früher üblich war — in einer Kiste an der Luft stehen und trocknen lassen (wobei man dann die Analysenresultate auf „lufttrocknen Sodarückstand" bezog), so würde die Zusammensetzung in Folge eintretender Oxydation sich wesentlich ändern. Man analysirt also jetzt den Sodarückstand stets in feuchtem Zustande, nimmt hierbei rund einen Wassergehalt von 40 Proc. an (bestimmt event. das Wasser durch directen Versuch) und bezieht die analytischen Resultate auf feuchte Substanz.

Man bestimmt in dem Sodarückstande nutzbares Natron, Gesammtnatron, Gesammtschwefel und oxydirbaren Schwefel.

a) Nutzbares Natron. Es ist das Verdienst Lunge's[1]), die bei dieser Bestimmung früher vielfach begangenen Irrthümer als solche nachgewiesen zu haben. Eine directe Titrirung des wässerigen Auszuges von Sodarückstand würde selbstverständlich zu ganz falschen (viel zu hohen) Resultaten führen. Aber auch die in das „Taschenbuch für Sodaindustrie" (**1883**, S. 134) aufgenommene Methode, bei welcher der Wasserauszug mit Ammoniumcarbonat eingedampft, der Rückstand geglüht, mit Wasser aufgenommen und die Lösung titrirt wurde, ist, wie Hurter zuerst Lunge[2]) mittheilte, unzuverlässig. Beim Eindampfen oxydirt sich nämlich etwas Schwefelnatrium zu Thiosulfat, welches später beim Titriren nicht mehr gefunden wird. Die von Hurter gleichzeitig empfohlene, in den Lancashirer Fabriken übliche Methode: Behandlung des wässerigen Auszuges mit Kohlensäure, Kochen zur Zersetzung von Calciumbicarbonat,

[1]) Chem. Ind. **1881**, 372.

[2]) Z. angew. Chemie **1890**, 571.

Filtriren und Titriren des Filtrates mit $^1/_5$ N.-Säure, wurde nach durch Lunge veranlassten Versuchen von Zalociecki als durchaus übereinstimmende (wenn auch nicht dem absoluten Gehalt an löslichem Natron entsprechende) Zahlen gebend befunden. Lunge (l. c.) schreibt einstündiges Einleiten von Kohlensäure oder statt dessen viertelstündiges Kochen mit Zinkcarbonat vor.

Watson[1]) empfiehlt folgende Modification dieser Methode. 20 g Sodarückstand werden mit 150—200 ccm warmem Wasser übergossen, gut umgerührt und 1 Stunde lang stehen gelassen; hierauf wird die klare Flüssigkeit abgelassen und in dieselbe 5 Minuten (was nach Watson vollkommen genügen soll) Kohlensäure eingeleitet. Die Flüssigkeit trübt sich bei dem Einleiten sofort, klärt sich aber wieder unter Bildung von Bicarbonat und fängt an, Schwefelwasserstoff zu entwickeln. Dies ist ein Zeichen, dass sämmtlicher Kalk in Carbonat verwandelt ist. Hierauf wird bis zur Hälfte oder mehr eingedampft, das Calciumcarbonat abfiltrirt und das Filtrat unter Zusatz von Methylorange titrirt. Das Filtrat hält zwar Kalk, aber nur in Form von Sulfaten oder anderen neutralen Verbindungen, welche kaum nennenswerthen Einfluss ausüben. Watson fand nach dieser Methode als Jahresdurchschnitt nur 0,025 Proc. löslicher Soda im Sodarückstande.

b) Gesammt-Natron (einschliesslich der unlöslichen Natronsalze). Man erhitzt 17,71 g Sodarückstand in einer Porzellan- oder Eisenschale mit Schwefelsäure von 50° B., bis er vollständig aufgeschlossen und in einen steifen Brei verwandelt ist, dampft diesen ab, erhitzt bis zur Vertreibung aller freien Schwefelsäure, setzt heisses Wasser zu, kratzt den Schaleninhalt mit einem Holzspatel aus und bringt ihn in einen 250 ccm-Cylinder. Hier setzt man zur Neutralisirung eines etwaigen Rückstandes von Säure und zur Fällung von Magnesia etwas reine Kalkmilch zu (erhalten aus gewöhnlichem Kalkhydrat durch Abgiessen der ersten, alkalihaltigen Wasser), füllt bis zur Marke, lässt absitzen, pipettirt 50 ccm der klaren Lösung ab, setzt 10 ccm gesättigtes Barytwasser zu, giesst die Mischung durch ein trockenes Filter, nimmt 50 ccm des Filtrates, fällt allen Baryt durch Einleiten von Kohlensäure und Kochen, filtrirt und titrirt das Filtrat mit Normalsalzsäure. Jeder Cubikcentimeter derselben zeigt bei obiger Menge (mit Einrechnung von deren Volum) 1 Proc. Na_2O im Sodarückstande.

c) Gesammt-Schwefel. 2 g Sodarückstand werden mit überschüssiger starker Chlorkalklösung und Salzsäure versetzt, um allen Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydiren; man muss überschüssiges Chlor stark riechen. Dann filtrirt man und fällt das Filtrat mit Chlorbarium.

---

[1]) Soc. Chem. Ind. **1890,** 1107; Z. ang. Ch. **1891,** 180.

d) Oxydirbarer Schwefel. Man muss da zunächst den als Schwefelsäure bereits vorhandenen Schwefel bestimmen. 2 g des Sodarückstandes kocht man mit Salzsäure, filtrirt, wäscht mit verdünnter Salzsäure aus, neutralisirt das Filtrat mit chemisch reiner Soda nicht ganz vollständig und fällt mit Chlorbarium.

Zieht man vom sub c) gefundenen Gesammt-Schwefel den sub d) erhaltenen Schwefel ab, so erhält man als Differenz den oxydirbaren Schwefel.

2. Der Chance-Claus-Process.

Ueber die technischen Details dieses Verfahrens siehe S. 369, wo sich zugleich eine Reihe mehr oder weniger einfacher analytischer Control-Prüfungen mit erwähnt finden. Wir haben hier noch zu besprechen:

Die Bestimmung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure in den Austrittsgasen der Schwefelkammer (vor und hinter den Absorptionsapparaten für oben genannte Gase). Man kann annehmen, dass das aus der Schwefelkammer entweichende Gas, in einer sehr grossen Menge Stickstoff vertheilt, pro Cubikmeter noch etwa 30 bis 50 g Schwefel in Form von SO_2 und SH_2 enthält. In dieser grossen Verdünnung wirken beide Gase auf einander chemisch nicht ein, bestehen vielmehr trotz gleichzeitiger Anwesenheit von Feuchtigkeit neben einander. Es ist nun zur Regelung des Ganges des Processes einerseits, und zur Vermeidung einer Belästigung der Umgegend durch schädliche Gase andererseits durchaus nothwendig zu wissen, wie viel H_2S und SO_2 vor bez. hinter den Absorptionsapparaten in dem Gasgemenge vorhanden sind.

Die bisher in den englischen Fabriken für diesen Zweck angewendete Methode ist nach Lunge[1]) von Crowther, Chemiker bei Chance Brothers, ausgearbeitet worden und beruht auf folgenden Reactionen:

I. $$H_2O_2 + SO_2 = H_2SO_4$$
$$H_2O_2 + H_2S = 2H_2O + S.$$

II. $$H_2S + 2J = 2HJ + S$$
$$SO_2 + 2J + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4.$$

Man leitete also die Gase einerseits durch Wasserstoffsuperoxyd und fand durch Titriren des letzteren mit Natronlauge die vorhandene Menge SO_2; andererseits erfuhr man durch Absorption der Gase in Jodlösung und Rücktitriren mit Thiosulfat die Menge der SO_2 und des H_2S zusammen und fand letzteren durch Abziehen der aus dem ersten Absorptionsversuche ermittelten SO_2.

Lunge (l. c.) hat dieses Verfahren, dem in englischen Fabriken der Vorwurf ungenügender Genauigkeit gemacht wurde, durch Marchlewski

[1]) Z. angew. Ch. **1890**, 573.

prüfen lassen, wobei sich ergab, dass die beobachteten Unregelmässigkeiten der analytischen Resultate nicht etwa in einer ungenügenden Absorption der beiden Gase in der Jodlösung, sondern in dem Verflüchtigen von etwas Jod aus dieser Lösung durch den Luftstrom ihre Ursache haben.

Nach Lunge ist es desshalb unbedingt nothwendig, hinter der die Jodlösung enthaltenden Absorptionsflasche noch eine mit ein wenig Natronlauge beschickte Flasche anzubringen und vor dem Zurücktitriren mit Thiosulfat den Inhalt beider Flaschen zu vereinigen. Lunge lässt ferner die Absorption mit Wasserstoffsuperoxyd ganz fort, leitet die Gase einfach durch einen Kugelapparat (S. 254) mit Jodlösung und darauf zur Auffangung etwa entwichenen Jods durch ein wenig Natronlauge, titrirt den zusammengeschütteten Inhalt beider Flaschen (welcher noch sauer reagiren oder sonst mit einer bekannten Menge Normalsäure angesäuert werden muss) mit Natriumthiosulfat bis zur eingetretenen Farblosigkeit zurück, setzt dann Methylorange zu und titrirt mit Normalnatron bis zur Neutralität. Man hat auch so, wie sich aus den oben sub II für die Jodabsorption mitgetheilten zwei Gleichungen ergiebt, alle Elemente zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure nebeneinander, da man durch die erste Titration mit Thiosulfat $SO_2 + H_2S$ zusammen, durch die zweite Titration mit Natron die durch die gegenseitige Einwirkung von schwefliger Säure, Jod und Wasser neben Jodwasserstoff gebildete Schwefelsäure und hierdurch auch die ihr entsprechende Menge SO_2 ermittelt.

Wenn man die verbrauchte Menge $^1/_{10}$ N.-Jodlösung (also abzüglich des zum Zurücktitriren gebrauchten Thiosulfats) m, die ursprünglich vorgeschlagene Menge $^1/_{10}$ N.-Natronlauge (welche $<$ m sein muss) n, die weitere zur Neutralisation der gemischten Absorptionsflüssigkeiten verbrauchte Menge $^1/_{10}$ N.-Natronlauge o nennt, so ist:

$$0{,}0016\ m = \text{dem Schwefelgehalt von } H_2S + SO_2,$$
$$0{,}0016\ (n + o - m) = \text{dem Schwefelgehalt von } SO_2 \text{ allein.}$$

Zur Erlangung einer 12stündigen Durchschnittsprobe empfehle ich, das Gas durch den Absorptionsapparet mittelst der S. 305 beschriebenen einfachen continuirlich wirkenden Saugvorrichtung saugen zu lassen. Nach je 12 Stunden wird alsdann umgeschaltet.

Lunge (l. c.) weist bei dieser Gelegenheit darauf hin, dass die eine oder die andere Absorptionsmethode, also entweder mit Wasserstoffsuperoxyd oder mit Jodlösung, sich mit weit grösserem Vortheil als das Brom zur Auffangung und Bestimmung der beim Rösten von Gasschwefel, Pyrit u. s. w. entweichenden schwefligen Säure, wie es von Zulkowsky (S. 224) und später von Jannasch (S. 230) vorgeschlagen worden ist,

verwenden lässt. Man erspart dann nicht nur die lästige Manipulation mit Brom, sondern kürzt auch die Analyse ungemein ab, indem statt der Gewichtsanalyse mit Chlorbarium eine einfache Titrirung tritt.

3. Das Mond'sche Verfahren.

Ueber das Technische dieses Processes wurde bereits S. 365 berichtet.

Nach Mond's Methoden[1]), welche von Lunge[2]) vervollkommnet wurden, analysirt man

A. Die Schwefellaugen

wie folgt.

Man entnimmt die Proben mit einer 3,2 ccm fassenden Pipette und macht damit folgende Versuche:

1. 3,2 ccm Lauge werden auf 100 ccm verdünnt, Stärke zugesetzt und mit Zehntel-Sodalösung titrirt, von dem man x ccm verbraucht.

2. Die in No. 1 erhaltene Lösung wird mit einem Tropfen unterschwefligsaurer Natronlösung entfärbt, Lackmus oder Methylorange zugesetzt und mit Zehntelnormal-Natronlauge austitrirt, von der man y ccm verbraucht.

3. 6,4 ccm der Schwefellauge werden mit essigsaurem Natron und Zinkvitriol versetzt, bis alles Sulfid als Zn S niedergefallen ist. Hierauf verdünnt man auf 200 ccm, giesst durch ein trockenes Filter und titrirt 100 ccm des Filtrates mit Stärke und Zehntel-Jodlösung, von der man z ccm verbraucht.

Es zeigt dann 2 z den als Thiosulfat (unterschwefligsaures Salz) in der Lauge vorhandenen Schwefel in Grammen pro Liter an (denn $2\,Ca\,S_2\,O_3 + 2\,J = Ca\,S_4\,O_6 + Ca\,J_2$, also 1 ccm Jodlösung = 0,0064 g S); y giebt den als Sulfhydrat vorhandenen Schwefel in Grammen pro Liter (denn $Ca\,H_2\,S_2 + 4\,J = Ca\,J_2 + S_2 + 2\,HJ$ und $2\,HJ + 2\,Na\,OH = 2\,H_2\,O + 2\,Na\,J$, also 1 ccm Jodlösung = 0,0016 g S, aber 1 ccm Natronlauge = 0,0032 g S); x — 2 y — z giebt den als Sulfide vorhandenen Schwefel in Grammen pro Liter, wenn man, was für praktische Zwecke genügt, annimmt, dass deren Formel = $Ca\,S_2$ ist (denn $Ca\,S_2 + 2\,J = Ca\,J_2 + 2\,S$; also 1 ccm Sodalösung = 0,0032 g S. Die Zahl x begreift aber noch das Sulfhydrat im Betrage 2 y, weil dieses doppelt so viel Jod als Natron braucht, und das Thiosulfat im Betrage von z).

Den Gesammtschwefel der Lauge (abgesehen von Schwefelsäure) be-

---

[1]) Lunge's Sodaindustrie II, S. 594. Diese Mond'sche Methode ist später von Jurisch (Chem. Ind. **3**, 159) eingehender bearbeitet worden.

[2]) Lunge's Taschenbuch **1883**, 153.

kommt man durch Addition aller drei Beträge, also $2z + y + x - 2y - z = x + z - y$, ebenfalls in Grammen pro Liter.

Nach der Gleichung: $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$ müssten, um keinen Ueberschuss nach der einen oder der anderen Seite zu haben, gerade 2 Mol. CaS_2 oder 1 Mol. CaH_2S_2 auf 1 Mol. CaS_2O_3 kommen. Nun verbrauchen aber 2 Mol. CaS_2, ebenso wie 1 Mol. CaH_2S_2, 4 At. J, während 1 Mol. CaS_2O_3 nur 1 At. J verbraucht, wie obige Gleichungen zeigen; demnach ist das günstigste Verhältniss in einer Schwefellauge das, wenn $x = 5z$ ist. Wenn aber in Wirklichkeit $x > 5z$ ist, so wird bei der Zersetzung der Lauge mit Säure Schwefelwasserstoff entweichen müssen, und man verliert vom Gesammtschwefel eine entsprechende Menge, nämlich $0{,}5(x - 5z)$ g S, weil sowohl bei Sulfid, als bei Sulfhydrat jedem Atom S ein halbes Molekül H_2S entspricht. Ist dagegen nach der Analyse $x < 5z$, ist also das Thiosulfat im Ueberschusse, so wird bei der Zersetzung SO_2 entweichen müssen und man verliert vom Schwefel $0{,}25(5z - x)$ in Grammen pro Liter, weil auf 1 At. J 1 Mol. SO_2 kommt. In einem wie im anderen Falle kann der Rest als gewinnbarer Schwefel bezeichnet werden.

B. Ablaufende Fällungslaugen[1]).

In denselben bestimmt man die freie Salzsäure und den Gehalt an schwefliger Säure, resp. an Schwefelwasserstoff.

1. Freie Salzsäure wird mit Normalnatron und Methylorange als Indicator titrirt. Man erfährt bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff in diesem Falle direct die freie Säure, da derselbe auf Methylorange nicht einwirkt. Ist aber, wie gewöhnlich, schweflige Säure im Ueberschuss, so findet man durch das Normalnatron die Menge von Salzsäure und schwefliger Säure zusammen. Letztere wird nach No. 2 ermittelt und abgezogen.

2. Man titrirt mit Stärke und Zehntel-Jodlösung auf blau. Sowohl bei SO_2 als bei H_2S entspricht jeder Cubikcentimeter Sodalösung 0,0016 g S.

C. Regenerationsschwefel.

Seine Untersuchung wurde bereits S. 122. besprochen.

---

[1]) Lunge's Taschenbuch **1883**, S. 154.

III. Die Soda.

Von

Dr. Böckmann.

A. Allgemeines.

Wir stehen augenblicklich — und auch das ist für die Beurtheilung der Rentabilität verschiedener technischer Processe und der Bedeutung ihrer analytischen Controle wissenswerth — unter dem Zeichen der Syndicate: in England die United Alkali Company, in Oesterreich die Vereinigung der österreichischen Sodafabrikanten, in Frankreich die Soda-Convention und in Deutschland das Soda-Syndicat mit Commerzienrath Carl Wessel (Deutsche Solvaywerke) in Bernburg an der Spitze.

In Deutschland hat sich die Sodaproduction seit 15 Jahren nahezu verfünffacht und beträgt jetzt rund 200 Millionen kg, wovon nur noch etwa 15% auf die Leblanc-Soda entfallen. Während die Leblanc'sche Sodafabrikation und die damit in Zusammenhang stehenden Industriezweige in den letzten Jahren ihre wesentlichsten Fortschritte der Anwendung mechanischer Apparate (mechanische Sulfatöfen, rotirende Rohsodaöfen, Thélen'sche Eindampf- und Trockenapparate etc.) zu verdanken haben, scheint nach Hasenclever[1]) bei der Ammoniaksodafabrikation die Reduction der Selbstkostenpreise in der Massenproduction und in der Ausnutzung der Apparate zu bestehen.

Doch wenden wir uns nun zu den technischen Details der Leblanc-Sodafabrikation.

Die von den Klärkästen kommende Rohsodalauge wird, falls es sich um Herstellung von Primasoda[2]) handelt, zunächst carbonisirt. Zu diesem Zwecke lässt man die Lauge in dem Carbonisirungsthurm in möglichst feiner Vertheilung (z. B. an Ketten oder Drahtseilen) herabfliessen, während gleichzeitig von unten nach oben die vom Sodaschmelzofen und den

[1]) Chem. Z. **1891,** 179.

[2]) Die Ammoniak-Sodafabrikation erzeugt überhaupt nur Prima-Soda und muss zur Herstellung verlangter mindergrädiger Waare künstlich den Gehalt (durch Salz, Sulfat u. dgl.) herabmindern.

Pfannen kommenden Feuergase strömen. Die Kohlensäure und der Sauerstoff der letzteren verwandeln das Aetznatron und Schwefelnatrium der Rohlauge in kohlensaures und schwefelsaures Natron. Gleichzeitig fallen die Sesquioxyde und Kieselsäure zum grössten Theile aus. Zur Zerstörung des Ferrocyannatriums kann man nach Carey, Gaskell und Hurter[1]) die Rohlaugen durch ein eisernes, auf 150° erhitztes Spiralrohr fliessen lassen. Hierdurch wird das Natriumferrocyanür zerstört und das Eisen als Schwefeleisen abgeschieden.

Die so gereinigte Sodalauge wird nach dem Passiren von Filterpressen in Pfannen eingedampft. Gewöhnlich wendet man Pfannen mit Unterfeuer an, welche zwar sich rascher abnützen und mehr Wärme verbrauchen, aber ein reineres (von Flugstaub freies) Rohsalz liefern als die Oberfeuerpfannen, dabei aber allerdings ursprünglich den Uebelstand haben, dass die sich ausscheidende Soda ($Na_2CO_3 + H_2O$) leicht am Boden festbrennt. Es finden desshalb die selbstthätig arbeitenden Thélen'schen Eindampfpfannen (nebst ebensolchen Calcinirpfannen) immer mehr Anwendung. Im Thélen'schen Eindampfapparate verhindern auf dem Boden der Pfanne hinschleifende Messer ein Festbrennen der Soda und bewerkstelligen gleichzeitig die mechanische Fortbewegung der ausgefallenen Soda nach dem einen Ende der Pfanne, wo sie auf Siebkästen zum Abtropfen geworfen wird. Das in Form kleiner Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser aus der carbonisirten und vom Ferrocyannatrium nach oben genanntem Verfahren befreiten Sodalauge ausgeschiedene kohlensaure Natron wird jetzt auch in den Handel als „Krystall-Carbonat“ gebracht und ist in dieser Form sehr geeignet zur Absorption von Kohlensäure. (Man kann auf diese Weise Bicarbonat direct aus Rohsodalaugen in 24 Stunden, statt wie sonst bis zu 3 Monaten, herstellen.)

Werden die Rohsodalaugen ohne vorherige Carbonisirung und sonstige Reinigung eingedampft, so wird das sich ausscheidende Rohsalz ausgesoggt und frische Lauge so lange zugegeben, als das fallende Rohsalz noch rein genug ist. Die verbleibende stark kaustische und viel Schwefelnatrium enthaltende Flüssigkeit wird rothe Lauge genannt. Durch Eindampfen derselben gewinnt man das kaustische Sodasalz (Kasseler Soda). Oder man verwendet die rothe Lauge zur Darstellung von kaustischer Soda (siehe diesen Abschnitt).

Die aus nicht carbonisirten Laugen ausfallende „Secundasoda“ wird zu ihrer Reinigung in Flammöfen stark calcinirt, wodurch eine Oxydation von Natriumsulfid und -sulfit, eine Zerstörung der Cyanverbindungen und ein Unlöslichwerden der Sesquioxyde und der Kieselsäure bewirkt wird. Man löst nach der Calcination abermals in Wasser und dampft abermals

[1]) Dingl. **267**, 468.

ein. Namentlich pflegt man auf diese Weise Krystallsoda aus stark verunreinigter Secundasoda darzustellen. Man kann auch zweckmässig die calcinirte Secundasoda statt in Wasser in carbonisirter Lauge auflösen und alsdann direct (ohne Eindampfen) in den eisernen Krystallisirschalen krystallisiren lassen. Die Secundasoda als solche kommt zwar auch noch im Handel vor, hat aber eigentlich gegenüber der so hohen Reinheit der Ammoniaksoda ihre Existenzberechtigung verloren. Selbstverständlich kann man die Lösung der calcinirten Secundasoda statt auf Krystallsoda auch durch völliges Eindampfen und nachmaliges Calciniren auf raffinirte Soda (Primasoda) verarbeiten. In England verbindet man in wenig zweckmässiger Weise zuweilen das Carbonisiren mit dem Calciniren, indem man der Rohlauge beim Eindampfen Sägespäne zusetzt, welche beim Calciniren Kohlensäure liefern.

In Aussig stellt man nach einem neuen Verfahren[1]) aus der Rohsodalauge neuerdings Krystallsoda durch Abkühlung mittelst eines durch eine Eismaschine auf 5—6° gebrachten Kühlwassers her, von dem man pro Tag 6—800 cbm gebraucht. Das erhaltene Krystallsodamehl, in der Zusammensetzung genau der Krystallsoda mit 10 Mol. Wasser entsprechend, bietet gegenüber dem alten Verfahren (Siedeofen- und Pfannensystem) den grossen Vortheil, dass die Soda nach dem Calciniren stets so weiss wie Ammoniaksoda, dabei gleichmässig in den Graden (97—98°) und mit höherem specifischen Gewichte ausfällt. Das Verfahren hat, um rentabel zu sein, sich gleichzeitig mit der Verarbeitung der Thiosulfat-, Sulfat- und Cyanverbindungen der Mutterlaugen zu befassen.

B. Der Titer der Soda.

Der geeignetste Indicator für den vorliegenden Fall ist entschieden Methylorange. Als Säure wendet man entweder Normalsalzsäure (S. 156) oder titrirte Schwefelsäure (S. 154) an. Letztere ist so gestellt, dass 5 g chemisch reiner Soda genau 50 ccm derselben zur Neutralisation gebrauchen. Man findet also bei Abwägung von je 5 g Soda ihren Titer durch einfache Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter titrirter Schwefelsäure mit 2. Bei Anwendung der Normalsalzsäure wägt man nach Vorschrift von Lunge's Taschenbuch (S. 142) genau 26,5 g der zu prüfenden Soda ab, löst in einem 500 ccm-Kolben auf und pipettirt für eine Titration 50 ccm heraus, so dass auch hier jeder Cubikcentimeter Säure 2 Proc. Na_2CO_3 anzeigt. Bequemer ist es jedenfalls, statt dessen genau 5,3 g[1]) Soda direct abzuwiegen und unter Anwendung einer in $^1/_{10}$ getheilten 100 ccm-Bürette

[1]) Oest. Chem. u. Techn. Z. **1891,** 396.

[2]) Man lässt sich in diesem Falle zweckmässig Gewichtsstücke von genau 5,3 g anfertigen.

zu titriren, wobei dann jeder Cubikcentimeter 1 Proc. kohlensaures Natron anzeigt. Allerdings ist hierbei der Verbrauch an Normalsäure der doppelte, was bei der so häufigen täglichen Wiederholung dieser Titrationen keineswegs ohne praktische Bedeutung ist.

Die Bereitung der Säure (ich meinerseits ziehe die oben erwähnte titrirte Schwefelsäure vor; vgl. hierüber das auf S. 154 Note 1 Gesagte) muss mit grösster Sorgfalt vorgenommen werden, da die Gehaltsermittelungen der Soda sowohl wegen ihrer ausserordentlichen Häufigkeit als auch wegen ihrer Wichtigkeit von grösster Bedeutung für die analytische Controle der Sodafabriken sind. Die Titerstellungen der Säure sowie die Titration der Soda sind in jeder grösseren Fabrik stets Sache angelernter Arbeiter. Um so mehr aber erhellt hieraus die Nothwendigkeit, dieselben von Zeit zu Zeit zu controliren. Eine ungenau gestellte Säure ist selbstverständlich ein nie versiegender Quell von Unzuträglichkeiten, welche der Fabrik durch Reclamationen von Seiten der Sodakäufer erwachsen. Bei gut eingerichteter analytischer Controle muss desshalb die Säure wöchentlich mindestens 2—3 Mal auf ihre Richtigkeit geprüft werden, indem man die bestimmte Menge chemisch reiner Soda (5 g für die titrirte Schwefelsäure von oben genannter Stärke, 2,65 g für die Normalsalzsäure) abwägt und zusieht, ob in beiden Fällen ganz genau 50 ccm Säure verbraucht werden. Diese Prüfung der Säure mittelst reiner Soda ist nicht nur viel rascher ausführbar, sondern auch genauer als die Gehaltsermittelung der Säure durch Wägen des gefällten schwefelsauren Baryts, resp. Chlorsilbers.

Die zu titrirende Soda wird auf einem Uhrglas abgewogen. Dasselbe liegt ein für alle Mal auf der linken Schale einer Wage, wie sie Fig. 4 auf S. 12 zeigt. Noch besser ist natürlich eine etwas feinere chemische Wage, welche aber zur Ermöglichung eines raschen Abwägens kurze Balken haben muss. Das Uhrglas ist durch ein zweites, auf der rechten Schale liegendes ein für alle Mal tarirt.

Die abgewogene Soda wird in eine gewöhnliche Porzellantasse von etwa ccm Inhalt, wie solche in jedem Porzellanladen zu haben ist, geschüttet, das Uhrglas mit dem Pinsel reingewischt, etwa $^1/_4$ l Wasser in die Tasse gegossen und dasselbe mit Methylorangelösung (1 : 1000; siehe S. 120) eben ganz schwach gelblich gefärbt (pro 100 ccm Flüssigkeit nicht mehr als vier Tropfen!).

Nunmehr setzt man, ohne die völlige Auflösung abzuwarten, etwa $^9/_{10}$ der voraussichtlich erforderlichen Cubikcentimeter Säure auf einmal hinzu. Alsdann beschleunigt man die völlige Lösung des noch vorhandenen ungelösten Restes durch Zerdrücken der einzelnen Theilchen mit einem nicht zu dünnen Glasstabe und titrirt nun langsam weiter, zuletzt tropfenweise unter Zuhülfenahme von empfindlichem Lackmuspapier zur möglichst scharfen Erkennung der Endreaction (vgl. S. 121).

Eine auf diese Weise ausgeführte Sodatitration ist rasch beendet und von grösster Genauigkeit.

Wer diese Art der Titerermittelung nicht gewohnt ist, kann auch wie folgt verfahren. 26,500 g Soda werden in einem kleinen Becherglase genau abgewogen und in einem grösseren Becherglase unter Kochen in Wasser gelöst. Man bringt alsdann die Flüssigkeit sammt der geringen Menge von Unlöslichem in einen 500 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf, schüttelt um, filtrirt (wenn nöthig) durch ein mit einem Uhrglase bedecktes Faltenfilter und titrirt 50 ccm des Filtrates unter Zusatz von Methylorange (Andere ziehen Aethylorange, S. 135, vor) mit $^1/_1$ N.-Salzsäure. Man wird bei 98er Soda 49 ccm $^1/_1$ N.-Salzsäure gebrauchen (1 ccm = 2% Soda). Wie man sieht, wird in diesem Falle der Titer der Soda mit Ausschluss des in Wasser Unlöslichen ermittelt (englisches Verfahren), während bei der erstgenannten Titrationsmethode das Unlösliche (kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, Eisenoxyd etc.) im Titer mitzählt (deutsches Verfahren). Einen sehr wesentlichen Unterschied bedeutet dies nicht, wenigstens nicht bei der Ammoniaksoda, deren Gesammtunlösliches (also mit Einschluss von auf den Titer gar nicht wirkenden Bestandtheilen, wie Sand, Kohle etc.) nicht über $^1/_4$ Proc. zu betragen pflegt.

Um bei dieser zweiten Sodatitrationsmethode absolut sicher zu sein, dass die dem Filtrate entnommenen 50 ccm-Sodalösung genau der zehnte Theil der ganzen Flüssigkeit im 500 ccm-Kolben sind, lässt man in letzteren der Reihe nach 10 Füllungen der 50 ccm-Pipette fliessen, aber ohne letztere abzustreifen oder auszublasen, und macht alsdann an der betreffenden Stelle des Kolbenhalses, bis zu welcher der Flüssigkeitsmeniscus reicht, eine Marke. Entnimmt man nun der bis zu dieser Marke aufgefüllten und filtrirten Flüssigkeit 50 ccm mit der Pipette, wobei man letztere ebenfalls wieder (ohne Abstrich und ohne Ausblasen) frei auslaufen lässt, so hat man genau $^1/_{10}$ des Gesammtvolumens, also auch der Gesammtgewichtsmenge Soda zur Titration verwandt.

In England wird die Grädigkeit der Soda nicht wie in Deutschland in Procenten kohlensauren Natrons, sondern in Procenten Aetznatrons ausgedrückt. Es sind dies die sogen. (in Frankreich selbst nie gebrauchten) Gay-Lussac-Grade, von welchen die Newcastler Grade wieder etwas verschieden sind. Neben diesem „Newcastle-test“ existirt in England noch der (unreelle) „Liverpool-test“ [1]). In Frankreich und Belgien wird der Gehalt der Handelssoda niemals in Procenten kohlensauren Natrons, sondern stets in Graden Descroizilles ausgedrückt. Diese französischen Grade bedeuten die Mengen von Schwefelsäuremonohydrat (SO_4H_2), welche von 100 Th. der betreffenden Soda neutralisirt werden. Da nun 10 g chemisch

[1]) Näheres hierüber siehe in Lunge's Sodaindustrie II, S. 480.

Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade	Gay-Lussac's Grade Proc. Na_2O	Deutsche Grade Proc. Na_2CO_3	Englische (Newcastler) Grade	Französische (Descroizilles) Grade
0·5	0·85	0·51	0·79	26·5	45·31	26·85	41·88	52·5	89·76	53·19	82·98
1	1·81	1·01	1·58	27	46·17	27·35	42·67	53	90·61	53·70	83·77
1·5	2·56	1·52	2·37	27·5	47·02	27·86	43·46	53·5	91·47	54·20	84·56
2	3·42	2·03	3·16	28	47·88	28·36	44·25	54	92·32	54·71	85·35
2·5	4·27	2·54	3·95	28·5	48·73	28·87	45·04	54·5	93·18	55·22	86·14
3	5·13	3·04	4·74	29	49·59	29·38	45·83	55	94·03	55·72	86·93
3·5	5·98	3·55	5·53	29·5	50·44	29·89	46·62	55·5	94·89	56·23	87·72
4	6·84	4·05	6·32	30	51·29	30·39	47·42	56	95·74	56·74	88·52
4·5	7·69	4·56	7·11	30·5	52·14	30·90	48·21	56·5	96·60	57·24	89·31
5	8·55	5·06	7·90	31	53·00	31·41	49·00	57	97·45	57·75	90·10
5·5	9·40	5·57	8·69	31·5	53·85	31·91	49·79	57·5	98·31	58·26	90·89
6	10·26	6·08	9·48	32	54·71	32·42	50·88	58	99·16	58·76	91·68
6·5	11·11	6·59	10·27	32·5	55·56	32·92	51·37	58·5	100·02	59·27	92·47
7	11·97	7·09	11·06	33	56·42	33·43	52·16	59	100·87	59·77	93·26
7·5	12·82	7·60	11·85	33·5	57·27	33·94	52·95	59·5	101·73	60·28	94·05
8	13·68	8·10	12·64	34	58·13	34·44	53·74	60	102·58	60·79	94·84
8·5	14·53	8·61	13·43	34·5	58·98	34·95	54·53	60·5	103·44	61·30	95·63
9	15·39	9·12	14·22	35	59·84	35·46	55·32	61	104·30	61·80	96·42
9·5	16·24	9·63	15·01	35·5	60·69	35·96	56·11	61·5	105·15	62·31	97·21
10	17·10	10·13	15·81	36	61·55	36·47	56·90	62	106·01	62·82	98·00
10·5	17·95	10·64	16·60	36·5	62·40	36·98	57·69	62·5	106·86	63·32	98·79
11	18·81	11·14	17·39	37	63·26	37·48	58·48	63	107·72	63·83	99·58
11·5	19·66	11·65	18·18	37·5	64·11	37·98	59·27	63·5	108·57	64·33	100·37
12	20·52	12·17	18·97	38	64·97	38·50	60·06	64	109·43	64·84	101·16
12·5	21·37	12·68	19·76	38·5	65·82	39·00	60·85	64·5	110·28	65·35	101·95
13	22·23	13·17	20·55	39	66·68	39·51	61·64	65	111·14	65·85	102·74
13·5	23·08	13·68	21·34	39·5	67·53	40·02	62·43	65·5	111·99	66·36	103·53
14	23·94	14·18	22·13	40	68·39	40·52	63·22	66	112·85	66·87	104·32
14·5	24·79	14·69	22·92	40·5	69·24	41·03	64·01	66·5	113·70	67·37	105·11
15	25·65	15·19	23·71	41	70·10	41·54	64·81	67	114·56	67·88	105·90
15·5	26·50	15·70	24·50	41·5	70·95	42·04	65·60	67·5	115·41	68·39	106·69
16	27·36	16·21	25·29	42	71·81	42·55	66·39	68	116·27	68·89	107·48
16·5	28·21	16·73	26·08	42·5	72·66	43·06	67·18	68·5	117·12	69·40	108·27
17	29·07	17·22	26·87	43	73·52	43·57	67·97	69	117·98	69·91	109·06
17·5	29·92	17·73	27·66	43·5	74·37	44·07	68·76	69·5	118·83	70·41	109·85
18	30·78	18·23	28·45	44	75·23	44·58	69·55	70	119·69	70·92	110·64
18·5	31·63	18·74	29·24	44·5	76·08	45·08	70·34	70·5	120·53	71·43	111·43
19	32·49	19·25	30·02	45	76·94	45·59	71·13	71	121·39	71·93	112·23
19·5	33·34	19·76	30·82	45·5	77·80	46·10	71·92	71·5	122·24	72·44	113·02
20	34·20	20·26	31·61	46	78·66	46·60	72·71	72	123·10	72·95	113·81
20·5	35·05	20·77	32·40	46·5	79·51	47·11	73·50	72·5	123·95	73·45	114·60
21	35·91	21·27	33·19	47	80·37	47·62	74·29	73	124·81	73·96	115·39
21·5	36·76	21·78	33·98	47·5	81·22	48·12	75·08	73·5	125·66	74·47	116·18
22	37·62	22·29	34·77	48	82·07	48·63	75·87	74	126·52	74·97	116·97
22·5	38·47	22·80	35·56	48·5	82·93	49·14	76·66	74·5	127·37	75·48	117·76
23	39·33	23·30	36·35	49	83·78	49·64	77·45	75	128·23	75·99	118·55
23·5	40·18	23·81	37·14	49·5	84·64	50·15	78·24	75·5	129·08	76·49	119·34
24	41·04	24·31	37·93	50	85·48	50·66	79·03	76	129·94	77·00	120·13
24·5	41·89	24·82	38·72	50·5	86·34	51·16	79·82	76·5	130·79	77·51	120·92
25	42·75	25·32	39·51	51	87·19	51·67	80·61	77	131·65	78·01	121·71
25·5	43·60	25·83	40·30	51·5	88·05	52·18	81·40	77·5	132·50	78·52	122·50
26	44·46	26·34	41·09	52	88·90	52·68	82·19				

reiner Soda äquivalent sind 9,245 g H_2SO_4, so stellen sich die französischen Chemiker die „Descroizilles-Schwefelsäure“ so, dass genau 5 g chemisch reine Soda durch 92,45 „halbe Cubikcentimeter“ (sogenannte „Divisions“) Säure neutralisirt werden, demzufolge also letztere genau 100 g reine H_2SO_4 im Liter enthält. Zur Herstellung dieser „Descroizilles-Schwefelsäure“ mengt man 50 l Wasser mit ca. 3150 ccm concentrirter Schwefelsäure und prüft wie S. 154 angegeben.

Die nebenstehende von Pattinson[1]) aufgestellte und von Lunge[2]) vervollständigte Tabelle lässt das Verhältniss der deutschen, englischen und französischen Grade zu einander erkennen.

C. Die Analyse der Soda.

Von 10 Reclamationen, welche eine Sodafabrik im Laufe der Jahre erhält, sind gewiss 9 darauf zurückzuführen, dass mit der Chemie wenig vertraute Clienten die natürlich stets vollkommen wasserfrei bezogene Soda[3]) Wochen oder Monate lang in offenen Fässern oder Säcken und vielleicht noch in der dampfgeschwängerten Atmosphäre einer Seifenfabrik u. dgl. stehen liessen und alsdann bei vorgenommener Titration einen total ungenügenden Titer entdeckten. Soda zieht an offener Luft relativ rasch und bis zu etwa 10 Proc. Feuchtigkeit im Laufe der Zeit an. Diese Feuchtigkeit ist natürlich der Soda ebensowenig eigenthümlich, als sie etwa einen ursprünglichen Bestandtheil des Schiesspulvers ausmacht. Und wenn man bei letzterem desshalb allgemein von trockener, resp. zuvor getrockneter Substanz ausgeht, so ist das Gleiche bei der Analyse der Soda ebenso geboten.

Es ist desshalb nur zu bedauern, dass immer noch manche Handelschemiker etc. bei ihren Sodaanalysen, wo es sich meistens um eine von einem chemischen Laien gemachte Reclamation in Folge dieser Wasseranziehung handeln wird, nur die Zusammensetzung der feuchten Substanz angeben. Man dürfte von Seiten der Technik wohl erwarten, dass zum mindesten nebenbei die auf trockene Substanz berechnete Zusammensetzung und das für den Praktiker Wichtigste, der Titer der trockenen Substanz angegeben würde. Die Handelschemiker etc. würden durch dieses kleine und billige Entgegenkommen den Sodachemikern den Aerger ersparen, alle paar Wochen einem Reclamanten über die wasseranziehende Eigenschaft der Soda einen mündlichen oder schriftlichen Vortrag halten zu müssen. Denn die Analysen des Handelschemikers be-

[1]) Chem. News **19**, 112.

[2]) Sodaindustrie II, S. 482.

[3]) Soda, wie sie bei richtiger Behandlung aus den Calcinir- oder Trockenöfen kommt und verpackt wird, zeigt einen Glühverlust von stets unter 0,1 Procent.

stärken ihn ja gerade darin, dass der von ihm selbst gefundene Sodagehalt der richtige, der vom Fabrikchemiker, resp. von der Fabrik angegebene der unrichtige war.

1. Die gewöhnlichen Prüfungen der Soda. Hierher gehören neben der schon besprochenen Ermittelung des Titers die Bestimmung des specifischen Gewichtes, der Klarheit der Lösung, des Feinheitsgrades der Mahlung, des in Wasser Unlöslichen (nebst Eisenoxyd), des Kochsalzes und schwefelsauren Natrons.

a) Das specifische Gewicht. Hierunter ist nicht etwa das eigentliche specifische Gewicht zu verstehen, wie es im Pyknometer ermittelt wird, nachdem alle Zwischenräume der Soda durch eine sie nicht lösende Flüssigkeit (wie Benzol) ausgefüllt sind. Diese Ermittelung hätte absolut keinen praktischen Werth, denn alle Sodasorten der verschiedensten Herstellungsweise würden hierbei so ziemlich das gleiche specifische Gewicht ergeben, da die geringen Verunreinigungen mit ihren ohnehin von der Soda nur wenig differirenden specifischen Gewichten (reine Soda rund 2,5, Sulfat 2,6, Kochsalz 2,1) keinen grossen Einfluss hierbei auszuüben vermögen.

Es kommt dem Praktiker aber gerade darauf an, einen Zahlenausdruck für die je nach der vorhergegangenen Behandlung mehr oder weniger voluminöse oder dichte Beschaffenheit der betreffenden Sodasorte zu erhalten. Hierzu ist einzig und allein die Ermittelung des cubischen Gewichtes, d. h. der in einem Raume von genau bekanntem Inhalte eng zusammengeschichteten Gewichtsmenge Soda brauchbar.

Ich benutze zu dieser specifischen (oder strenger cubischen) Gewichtsbestimmung dicke runde, durch Absprengen des oberen Theiles von Präparatenfläschchen u. dgl. leicht herzustellende Gläser[1]), welche durch entsprechendes Abschleifen möglichst genau 100 ccm fassen. Letzterer Inhalt ist selbstverständlich keineswegs Bedingung — das Glas mag auch 95 oder 105 ccm fassen —, sondern nur behufs glatter Rechnung wünschenswerth, wobei man eine zwischen 99,5 und 100,5 variirende Capacität des Glases ohne Noth zu rund 100 annehmen kann[2]). Den Inhalt des Glases ermittelt man vor seinem ersten Gebrauche, indem man dasselbe in bekannter Weise bis auf 0,1 ccm genau ausmisst. Ausserdem wägt man das Glas auf 0,1 g genau und bemerkt beide Zahlen ein für alle Male auf dem Glase. In

[1]) Auf meine Veranlassung liefert C. Desaga, Heidelberg, solche Gläser für cubische Gewichtsbestimmungen zu ungefähren obigen Dimensionen und mit einer Capacität von möglichst genau 100 ccm zu ca. M. 1,50 pro Stück.

[2]) Angenommen, eine Soda habe in diesem Glase 102 Gramm gewogen, so ist ihr cubisches Gewicht 1,02, 1,02, 1,01, wenn die Capacität zu 99,5, 100,0 und 100,5 angenommen wird. Man sieht also, dass eine Latitude von ± 0,5 ccm bei diesen 100 ccm-Gläsern gestattet ist.

Ermangelung eines solchen abgeschliffenen, dickwandigen, von einer Apparatenhandlung bezogenen Glases kann man selbstverständlich, wie schon erwähnt, den Hals eines geeigneten starkwandigen Fläschchens absprengen und letzteres verwenden. Auch ein in seinen Dimensionen geeignetes dickwandiges, kleines Becherglas (ohne Ausguss) genügt im Nothfalle, obwohl es allerdings auch leichter zerbrechlich ist.

Die zu untersuchende gemahlene und wasserfreie Soda wird nun in etwa 6 einzelnen Portionen eingetragen, indem man jedesmal das Glas längere Zeit auf den Tisch aufstösst, um auf diese Weise ein möglichst dichtes Einfüllen der Soda zu bewerkstelligen. Schliesslich streicht man mit einer kleinen Glasplatte die über dem Rande des Glases hervorragende Soda ab und wägt auf einer noch 0,1 g angebenden Wage. Die erhaltenen cubischen Gewichtszahlen giebt man auf 2 Decimalen an. Die Resultate stimmen unter einander mit einer Differenz von höchstens 2 Stellen in der zweiten Decimale (wobei man noch nicht einmal allzu ängstlich auf 0,1 g genau abzuwägen braucht).

Hinsichtlich des cubischen Gewichtes kann man drei Arten von Soda unterscheiden: leichte (cubisches Gewicht von ca. 0,8—1,0), mittelschwere (etwa 1,0—1,25) und schwere (ca. 1,25—1,50).

Es sei hier nochmals betont, dass man gut übereinstimmende Zahlen bei dieser Bestimmungsmethode nur dann erhält, wenn man die Soda in einer Reihe einzelner (nicht zu grosser) Portionen einfüllt und vor jedem neuen Einfüllen so lange durch fortwährendes Aufstossen des Glases auf die Tischplatte den Inhalt des Glases derart zusammengerüttelt hat, dass beispielsweise ein Fingernagel keinen Eindruck mehr in der Masse hinterlässt.

Ganz andere, aber unter sich ebenfalls wieder recht gut stimmende und desshalb im praktischen Betrieb ebenfalls verwendbare Zahlen erhält man, wenn man umgekehrt, statt die Soda so fest als möglich in das Gefäss einzurütteln, dieselbe ohne allen Druck und ohne alle Berührung des Gefässes beim Einfüllen in letzteres, dessen genauer Inhalt bekannt ist, giebt. Diese Methode eignet sich mehr für eine an Ort und Stelle (im Verpackungsraume) vorzunehmende empirische Probe. Man füllt beispielsweise in ein Kästchen von vollkommen ausgetrocknetem Holze und von den genauen lichten Dimensionen $40 \times 25 \times 20$, also entsprechend einem möglichst genauen Inhalte von 20 Liter mittelst einer reinen hölzernen Schaufel die betreffende Soda ein, indem man dabei auf das Sorgfältigste ein Berühren des Kästchens mit den Händen oder Füssen oder mit der Schaufel vermeidet. Man streicht vorsichtig mit einem geraden Stück Holz ab, wägt und findet durch Multiplication mit 50 das Cubikmetergewicht der Soda.

b) Die Klarheit der Lösung ermittelt man, indem man 25 g Soda

in $^1/_2$ l warmem Wasser in einem Becherglase auflöst und die erhaltene, etwas abgekühlte Lösung mit einer in gleicher Weise bereiteten Normallösung vergleicht.

Die Ammoniaksoda giebt vermöge ihrer grossen Reinheit relativ sehr klare Lösungen, was für Farbenfabriken u. dgl. besonders angenehm ist. Selbstverständlich kann man aber von einem minimale Verunreinigungen stets enthaltenden Handelsproducte, wie es die Soda ist, keine ideale „Blanklöslichkeit" verlangen.

c) Der Feinheitsgrad der Mahlung wird nur bei ganz schwerer Soda, welche einen der wachsenden Schwere (und Schmelzbarkeit) entsprechend steigenden Gehalt an gröberen Körnern aufweisen wird, bestimmt und auch hier in der Regel nur dann, wenn man Ursache hat, in die genügend feine Mahlung Zweifel zu setzen. Auf einem grösseren Siebe von etwa 35 cm Durchmesser und von 2 mm Maschenweite werden 1000 bis 1500 g der betreffenden Soda durchgesiebt und die auf dem Siebe verbleibenden gröberen Körner gewogen. Man soll hierbei nicht über 5 Proc. der Soda als Siebrückstand finden.

d) Das in Wasser Unlösliche. Man wägt 50 g (oder bei sehr wenig Unlöslichem 100 g) in einem grösseren Becherglase auf einer noch 0,1 g anzeigenden Wage ab, setzt unter beständigem, gelindem Umschwenken (damit sich keine zusammenhängende und alsdann schwer lösliche Klumpen bilden) eine zum Lösen genügende Menge warmen Wassers hinzu und lässt $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde auf dem Dampftrockenschranke oder dgl. absetzen. Oft kann man dann, falls das Unlösliche sich vollkommen abgelagert hat, den grössten Theil der darüberstehenden Flüssigkeit abhebern oder vorsichtig abgiessen. Man filtrirt auf ein Filter, das mit einem zweiten Filter genau tarirt ist (S. 20) und wäscht gründlich mit heissem Wasser aus, worauf man die beiden Filter im Trockenschranke trocknet.

Zur Bestimmung des im Unlöslichen enthaltenen Eisenoxydes befeuchtet man das gewogene, trockene Filter wieder mit Wasser und löst das Eisenoxyd auf dem Filter mit warmer Salzsäure. Im Filtrate fällt man wieder mit Ammoniak, löst den neu entstandenen, abfiltrirten Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) und titrirt nach Reduction mit Zink mit einer etwa 1 g $KMnO_4$ im Liter enthaltenden Chamäleonlösung. (Das directe Titriren der salzsauren, reducirten und sehr stark mit Wasser verdünnten Lösung unter Zusatz von einigen Cubikcentimetern Mangansulfatlösung giebt weniger scharfe Endreaction.)

e) Kochsalz. 2 g Ammoniak-Soda resp. 5 g Leblanc-Soda werden mit ziemlich concentrirter Salpetersäure so lange neutralisirt, bis empfindliches Lackmuspapier eine eben noch ganz schwach alkalische oder eine gerade neutrale Reaction zeigt. Alsdann färbt man mit Chromatlösung und titrirt mit Silberlösung, welche etwa $^1/_{30}$ normal ist.

f) Sulfat. 5 resp. 10 g Soda werden in Salzsäure gelöst und das heisse Filtrat mit heisser Chlorbariumlösung gefällt.

2. Die vollständige Analyse der Soda. Zu den schon erwähnten Prüfungen und Bestimmungen kommt hier noch die Bestimmung der näheren Bestandtheile des in Wasser Unlöslichen (ausser Eisenoxyd noch Sand und Kohle, Thonerde, kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia), von Bicarbonat, Aetznatron, Schwefelnatrium, schwefligsaurem Natron, kieselsaurem Natron und Thonerdenatron[1]). Hiervon finden sich die letztgenannten vier Verbindungen nur in Leblanc-Soda. Ausserdem wird man bei Soda, die nicht am Orte ihrer Erzeugung selbst untersucht wird und die also durch Lagern an freier Luft Wasser angezogen haben kann, letzteres zu bestimmen haben, was am exactesten durch Trocknen im Exsiccator über conc. Schwefelsäure, aber auch durch mehrstündiges Erhitzen bei 100°, weniger zweckmässig durch schwaches Glühen geschehen kann.

Vor Ausführung der einzelnen Bestimmungen wird man sich namentlich vergewissern, ob Aetznatron, Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron überhaupt vorhanden sind. Etwas Sodalösung wird bei Luftabschluss mit Chlorbarium im Ueberschuss gefällt und geprüft, ob das Filtrat empfindliches Lackmuspapier bläut (Aetznatron). (Eine sehr empfindliche Prüfung auf Aetznatron siehe S. 398.) Eine weitere Portion Sodalösung wird mit einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium oder mit Bleipapier auf Schwefelnatrium und eine dritte nach Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von Stärkekleister auf Entfärbung eintropfender, verdünnter Jodlösung (schwefligsaures Natron) geprüft.

100 g[2]) Soda werden in einem grossen Becherglase unter beständigem Umschwenken (vgl. S. 388) mit warmem Wasser bis zur Lösung versetzt, an einem warmen Orte ca. $^1/_2$ Stunde absetzen gelassen und alsdann durch ein mit einem genau gleich schweren tarirtes Filter (S. 20) in einen 1-Literkolben abfiltrirt. Nach völligem Auswaschen des Unlöslichen mit warmem Wasser füllt man das Filtrat bis zur Marke auf.

A. Das Filtrat. a) Salz. 20 ccm (= 2 g Soda) bei Ammoniaksoda, resp. 50 ccm (= 5 g Soda) bei Leblanc-Soda werden nach Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure oder mit verdünnter Schwefelsäure titrirt.

---

[1]) Von in früheren Zeiten vorgekommenen groben Verunreinigungen der Leblanc-Soda mit Bestandtheilen wie Schwefeleisen, Cyaneisen-Verbindungen etc. kann jetzt abgesehen werden. Englische, nach Deutschland importirte minderwerthige Soda zeigte noch bis in die jüngste Vergangenheit derartige für unsere moderne vorgeschrittene Soda-Technik gänzlich ungewohnte Verunreinigungen.

[2]) Bei der in den letzten Jahren ausserordentlich gesteigerten Reinheit der Soda ist es besser, statt 50 100 g für die vollständige Analyse anzuwenden.

b) Sulfat. 50 ccm (= 5 g Soda) bei Leblanc-Soda, resp. 100 ccm (= 10 g Soda) bei Ammoniak-Soda werden mit Salzsäure eben schwach sauer gemacht und aus der heissen Lösung mit Chlorbariumlösung gefällt.

c) Bicarbonat. Nimmt man die Zersetzung des Bicarbonates der Ammoniaksodafabriken in zwei getrennten Operationen vor, wie dies Lunge[1]) für die Fabrik Northwich in England beschreibt, so wird die aus dem ersten Ofen nach vorgängiger Zersetzung gelangende Soda noch bicarbonathaltig sein. Aber auch im sonstigen technischen Betriebe ist es erwünscht, durch eine rasche Bestimmung des Gehaltes an Bicarbonat den Grad der Zersetzung des letzteren feststellen zu können, um hiernach zu beurtheilen, ob die Soda gezogen werden kann.

Für diese raschen technischen Prüfungen das Verfahren von Lunge (siehe bei „Bicarbonat") anzuwenden, wäre wegen der nothwendigen Filtration zu zeitraubend. Im Abschnitte „kaustische Soda" ist angegeben, dass man Aetznatron neben kohlensaurem Natron ohne Filtration sehr gut mit titrirter Salzsäure oder Schwefelsäure (nicht nur mit Oxalsäure, wie Winkler zuerst nachwies) bestimmen kann, wenn man nach Zusatz von Chlorbarium und Phenolphtaleïn zu der kaustischen Sodalösung mit viel Wasser verdünnt. Um nun letztere sehr bequeme und exacte Methode mit der Lunge'schen Bicarbonatbestimmung zu vereinigen, ersetze ich bei letzterer das $^1/_2$ N.-Ammoniak durch $^1/_2$ N.-Natron.

Zunächst hat man sich $^1/_2$ N.-Salzsäure und $^1/_2$ N.-Natron herzustellen. Zur Bereitung der ersteren werden 40 Liter destillirtes Wasser (oder auch klares Brunnenwasser) mit etwa 2030 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew. versetzt und mit chemisch reiner Soda geprüft. 1,325 g chem. reine Soda = 50 ccm $^1/_2$ N.-Salzsäure, resp. 0,500 g chem. reine Soda = 18,87 ccm $^1/_2$ N.-Salzsäure. Sodann bereitet man sich ebenfalls ca. 40 Liter einer $^1/_2$ N.-Natronlösung, wozu man gewöhnliche kaustische Soda des Handels (also mit einem Gehalte von 2—3 Proc. kohlensaurem Natron und sonstigen geringen Verunreinigungen) benutzt. 50 ccm $^1/_2$ N.-Salzsäure müssen genau gleich sein 50 ccm $^1/_2$ N.-Natron (Phenolphtaleïn als Indicator).

Es werden nun von den bicarbonathaltigen Sodamustern je 5,00 g in einem kleinen Becherglase abgewogen. Bei Betriebsanalysen kann man dies Abwägen gut auf einer noch etwa 0,02 g anzeigenden Wage von der auf S. 185 beschriebenen Beschaffenheit vornehmen. Die abgewogene Menge wird in einem grossen, 900—1000 ccm fassenden Becherglase in etwa 100 ccm vorher ausgekochtes und dann wieder abgekühltes destillirtes Wasser von 15—20° Temperatur unter Vermeidung von Umschütteln gelöst, wobei man mittelst eines Glasstabes vorsichtig und ohne jede stärkere Bewegung der Flüssigkeit das Auflösen der auf dem Boden des Becher-

[1]) Handbuch der Sodaindustrie II, S. 648.

glases noch ungelösten Soda durch Zerdrücken beschleunigt. Diese Vorsichtsmassregeln sind zur Erzielung zuverlässiger Resultate durchaus nothwendig, da sonst zu leicht das gelöste Bicarbonat Kohlensäure verliert. Das Wasser darf nicht unter 15° und nicht über 20° Temperatur haben; ist es kälter, so löst sich die bicarbonathaltige Soda zu schwierig, ist es wärmer, so tritt leicht Kohlensäureverlust des Bicarbonates ein.

Man versetzt nun bei einem vermuthlichen Gehalte bis zu höchstens 20 Proc. Bicarbonat mit 25 ccm, bei einem solchen bis zu höchstens 40 Proc. Bicarbonat mit 50 ccm, bei einem Höchstgehalte von 60 Proc. Bicarbonat mit 75 ccm $^1/_2$ N.-Natronlauge u. s. w. Man giebt also pro je 20 Proc. vermuthetes Bicarbonat reichlich je 25 ccm $^1/_2$ N.-Natron hinzu und thut gut daran, dafür zu sorgen, dass etwa noch ein 20—50 Proc. betragender Ueberschuss von $^1/_2$ N.-Natron vorhanden ist. Man hätte also für ein nahezu chemisch reines Bicarbonat $5 \times 25 = 125$ ccm $^1/_2$ N.-Natron jedenfalls der Flüssigkeit zuzusetzen und nimmt statt dessen beispielsweise 150 ccm $^1/_2$ N.-Natron, also etwa 20 Proc. Ueberschuss an letzterem.

Nach Zusatz des $^1/_2$ Normal-Natrons, wobei man nicht zu vergessen hat, die Ausfliessspitze der Pipette äusserlich vollkommen abzuwischen, bevor man ihren Inhalt in das Becherglas fliessen lässt, setzt man in allen Fällen 150 ccm 10proc. Chlorbariumlösung und alsdann einige Tropfen Phenolphtaleïn (S. 123) hinzu, verdünnt mit etwa 500 ccm destillirtem Wasser und titrirt mit $^1/_2$ N.-Salzsäure zurück. Die $^1/_2$ N.-Natronlösung, welche, da sie aus gewöhnlicher kaustischer Soda des Handels hergestellt wird, stets etwas carbonathaltig ist, wird gleichzeitig mit diesen Versuchen mitgeprüft zur Eliminirung des Einflusses ihres Gehaltes an Carbonat Man versetzt also 25 ccm $^1/_2$ N.-Natron in einem Becherglase von oben genannter Capacität (900—1000 ccm) mit 100 ccm destillirtem Wasser, fügt 150 ccm 10proc. Chlorbariumlösung und einige Tropfen Phenolphtaleïn hinzu, verdünnt mit 500 ccm destillirtem Wasser und titrirt mit $^1/_2$ N.-Salzsäure, von welcher man statt 25 ccm etwa $^1/_4$—$^1/_3$ ccm weniger verbrauchen wird, da ja das Natriumcarbonat des $^1/_2$ N.-Natrons nun eliminirt wurde. Angenommen, man habe in diesem Falle 24,75 ccm $^1/_2$ N.-HCl gebraucht (während ohne Zusatz von Chlorbariumlösung selbstverständlich genau 25,00 ccm $^1/_2$ N.-HCl erforderlich wären) und man habe ferner bei dem Zurücktitriren von 5 g bicarbonathaltiger Sodamischung, welche 25 ccm $^1/_2$ N.-Natron erhalten hatten, 13,50 ccm $^1/_2$ N.-Salzsäure verbraucht, so wurden $24{,}75 - 13{,}50 = 11{,}25$ ccm $^1/_2$ N.-Natron für das vorhandene Bicarbonat gebracht, dessen Procentgehalt man in unserem Falle (d. h. bei Anwendung von 5 g Substanz) durch Multiplication dieser für Bicarbonat verbrauchten Cubikcentimeter mit 0,84 findet. Es waren also $11{,}25 \times 0{,}84 = 9{,}45$ Proc. Bicarbonat vorhanden.

Andererseits ermittelt man in 5 anderen Gramm Substanz den Gesammt-Titer, ausgedrückt in kohlensaurem Natron, zieht von ihm die dem eben gefundenen Bicarbonat äquivalente Menge kohlensaures Natron (1 Bicarbonat = 0,631 Natriumcarbonat) ab, wodurch sich der Gehalt an Natriumcarbonat ergiebt.

d) Aetznatron. Auch hier ist selbstverständlich Filtration der mit Chlorbarium versetzten Sodalösung überflüssig. Man versetzt vielmehr 100 ccm der Sodalösung (= 10 g Soda) in einem grossen Becherglase mit Phenolphtaleïn und 300 ccm 10proc. Chlorbariumlösung, verdünnt stark mit destillirtem Wasser und titrirt direct im Becherglase mit $^1/_2$ N.-Salzsäure (Bereitung siehe unter c). In der Regel wird es sich, falls Aetznatron in der Handelssoda vorhanden ist, um wenige Zehntel-Procente handeln. Die Ammoniaksoda kann überhaupt nur Spuren von Aetznatron haben. (Bekanntlich verliert auch chemisch reine Soda beim Erhitzen auf über 150° liegende Temperaturen Spuren von Kohlensäure.) Vgl. auch das bei „kaustischer Soda“ No. 4 über die Bestimmung von Aetznatron Gesagte[1]).

e) Schwefelnatrium. 50 ccm (= 5 g Soda) werden zum Sieden erhitzt und nach Zusatz von Ammoniak ammoniakalische Silberlösung (Bereitung folgt unten) so lange hinzugetröpfelt, bis kein neuer schwarzer Niederschlag von Ag_2S mehr entsteht. Um dies genauer beobachten zu können, filtrirt man gegen das Ende der Operation und titrirt das Filtrat weiter, was so lange wiederholt wird, bis nur noch eine ganz geringe Trübung des Filtrates eintritt. Die Gegenwart von schwefligsaurem (und unterschwefligsaurem) Natron schadet hierbei nicht, da die Silberlösung von dem Schwefelnatrium zersetzt wird, ehe die genannten Salze auf sie einwirken können.

Diese von Lestelle[2]) herrührende und von Lunge[3]) empfohlene Methode ist sehr genau. (Ueber die in Leblanc-Handelssoda sich event. findenden sehr geringen Mengen von Schwefelnatrium siehe nähere Angaben auf S. 395 unten.)

Zur Bereitung der ammoniakalischen Silberlösung löst man 13,845 g[4]) Feinsilber in reiner Salpetersäure, versetzt die Lösung mit 250 ccm Ammoniakflüssigkeit und verdünnt alsdann auf 1 Liter. Jeder Cubikcentimeter hiervon zeigt 0,005 g Na_2S, resp. in unserem Falle 0,1 Proc. Na_2S in der Soda an.

---

[1]) Methoden zur Bestimmung des Aetznatrons in calcinirter Soda haben auch Williams (J. Soc. Chem. Ind. **1887,** 346) und Hart (ibidem S. 347) angegeben.

[2]) C. r. **55,** 739; Wagner's Jahresber. **1863,** 244.

[3]) Handbuch der Sodaindustrie II, 392; Lunge's Taschenbuch **1883,** 142.

[4]) In der 2. Aufl. der „Untersuchungs-Methoden“ (I, S. 195) wurde (wie auch in dem eben citirten Taschenbuche) die abzuwiegende Gewichtsmenge Feinsilber irrthümlich zu 13,345 angegeben.

f) Schwefligsaures Natron. 50 ccm des Filtrates (= 5 g Soda) werden mit Essigsäure angesäuert, Stärkelösung zugesetzt und mit $^1/_{10}$-Jodlösung bis Blau titrirt. Jeder Cubikcentimeter der Zehntel-Normal-Jodlösung zeigt 0,0063 g $Na_2S_2O_3$ oder hier = 0,126 Proc. an.

Man kann auch nach Lunge's Vorschlag (l. c.) die bei Rohsoda (S. 352) erwähnte Jodlösung von 3,256 g Jod im Liter anwenden, von welcher ein Cubikcentimeter 0,001615 g Na_2SO_3 oder hier 0,0323 Proc. anzeigt. Hiervon muss man den (sehr geringen) Betrag von e) abziehen, wobei man 1 ccm der Silberlösung = 1,3 ccm der $^1/_{10}$ N.-Jodlösung oder = 5,0 der schwächeren Jodlösung berechnet.

g) Kieselsaures Natron und Thonerdenatron. 100 ccm Filtrat (= 10 g Soda) werden in einer geräumigen, gut 1 Liter fassenden Porzellanschale[1]) mit Salzsäure nach und nach sauer gemacht, zur Trockene auf dem Wasserbade verdampft, völlig ausgetrocknet und alsdann die Kieselsäure und im Filtrate die Thonerde auf bekannte Weise bestimmt.

B) Das Unlösliche. Man befeuchtet das Filter wieder mit Wasser und löst Eisenoxyd, Thonerde, kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia durch Zusatz von Salzsäure. Das Filter wird vollständig mit warmem Wasser ausgewaschen und alsdann von Neuem getrocknet und gewogen, wobei wieder das andere Filter als Tara dient. Man erfährt so Sand + Kohle. Das Tarafilter wird nun im Platintiegel verascht und das Gewicht dieser Asche ermittelt. Alsdann verbrennt man auch das Sand und Kohle enthaltende Filter im Platintiegel, wägt nach vollendeter Veraschung und zieht vom erhaltenen Gewichte das doppelte Gewicht der Asche des Tarafilters ab. Man erfährt so den aus Sand bestehenden Glührückstand und durch Differenz die Kohle.

Das in Salzsäure lösliche Filtrat wird nun auch bei sogenannten „vollständigen" technischen Sodaanalysen meistens nicht eingehender auf seine vier Einzelbestandtheile untersucht, sondern man begnügt sich, in demselben das Eisenoxyd nach S. 388 titrimetrisch zu ermitteln und (unter Vernachlässigung des Gehaltes an Thonerde und Magnesiumcarbonat) den Rest des Unlöslichen (nach Abzug von Sand, Kohle und Eisenoxyd) als Calciumcarbonat zu verrechnen, was für technische Zwecke vollkommen zulässig ist.

Es erübrigt hier noch, einige Worte über die Bestimmung des kohlen-

[1]) Wegen der immerhin etwas lösenden Wirkung von Sodalösungen auf Glas (vergl. die neuen Untersuchungen von R. Weber „über die Zusammensetzung des für chemische Geräthe geeigneten Glases", Z. angew. Ch. **1891,** H. 22 und von R. Weber u. C. Sauer unter demselben Titel, Ber. **1892,** H. 1) wird man diese beiden übrigens nur selten ausgeführten Bestimmungen besser mit einer besonderen, gleich in der Porzellanschale (oder am besten in einer geräumigen Platinschale) gelösten Menge von 10 g Soda vornehmen.

sauren Natrons zu sagen. Bei Ermittelung des sog. „Gesammttiters", d. h. des Titers der unfiltrirten Soda (siehe S. 382) kann als Soda mittitrirt werden: kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia und die Sesquioxyde des in Wasser Unlöslichen, ferner Aetznatron, Natriumbicarbonat, Schwefelnatrium, schwefligsaures Natron, kieselsaures Natron und Thonerdenatron. Macht man den Titer der filtrirten Soda (S. 383, zweite Titrationsmethode), so fällt natürlich der Einfluss der oben genannten Bestandtheile des Unlöslichen weg. Aber überhaupt auch spielt bei normal fabricirter Ammoniak- und Leblancsoda (sofern man es bei letzterer nicht mit schlechter Secundaqualität zu thun hat) dieser Einfluss der genannten unlöslichen und löslichen Bestandtheile auf den Titer keine grosse Rolle. Hat man beispielsweise ermittelt, dass der „Gesammttiter" einer Soda (d. h. also einschliesslich des Unlöslichen) 98,4° ist und hat diese Soda 0,33 Proc. in Wasser Unlösliches, so zieht man rund 0,3° ab und nimmt rund 98,1 Proc. kohlensaures Natron an. Eine 98er Soda muss, wenn man den „löslichen Titer", also der Soda in filtrirter Lösung ermittelt, mindestens 98° haben und man kann diese letzteren dann unbedenklich als „kohlensaures Natron" (natürlich im technischen, nicht im streng chemischen Sinne) bezeichnen, da die übrigen in Wasser löslichen Verunreinigungen nicht nur in minimalen Mengen bei normaler Soda enthalten sind, sondern auch — wenn man von der Verwendung der Soda zur Krystallsodafabrikation absieht — bei allen anderen wichtigeren technischen Verwendungsarten gerade ebenso wie das ihnen äquivalente Natriumcarbonat wirken.

Will man aber in Ausnahmefällen den Gehalt an Natriumcarbonat möglichst genau ermitteln, so ergiebt sich die indirecte Berechnung desselben mit Hülfe des Gesammttiters oder des wasserlöslichen Titers und der gefundenen Gehalte sämmtlicher obengenannter, den Titer beeinflussender Substanzen, für welche man ihre dem Natriumcarbonat äquivalenten Mengen abzuziehen hat, von selbst. Die directe Bestimmung des Natriumcarbonates, resp. des Kohlensäuregehaltes der Soda nimmt man zweckmässig entweder mittelst des Bunsen'schen Kohlensäureapparates (siehe Kohlensäurebestimmung beim Abschnitt „Kalkmilch" in „Mörtelindustrie") oder mittelst des neuen Apparates zur Bestimmung der Kohlensäure auf gasvolumetrischem Wege von Lunge[1]) und Marchlewski vor.

Sämmtliche in chemischen Fachschriften sich findenden Analysen von Soda sind — wie Lunge sehr richtig bemerkt — nicht mehr maassgebend für den heutigen Stand der Technik. Namentlich hat die Ammoniaksoda einen ausserordentlichen Grad der Reinheit erreicht, aber auch die Leblancsoda ist in der Reinheit gegen früher bedeutend verbessert worden.

---

[1]) Z. angew. Ch. **1891,** 229.

Man verlangt von einer guten Soda gegenwärtig, dass sie nicht über etwa 0,4 Proc. in Wasser Unlösliches und über etwa 0,1 Proc. in Salzsäure Unlösliches und nicht über ca. 0,02 Proc. Eisenoxyd habe. Die Ammoniaksoda und speciell die Solvay'sche Soda geht beträchtlich unter diese Maxima herab.

Sulfat findet sich in der Ammoniaksoda, falls es nicht absichtlich zugesetzt wurde, nicht oder nur in unter 0,1 Proc. betragenden Spuren. Gute Leblancsoda zeigt einen ungefähren Gehalt von $^1/_2$—1 Proc. Sulfat.

Kochsalz enthält die Ammoniaksoda von $^1/_2$ bis ca. $2^1/_2$ Proc., je nachdem es 98er oder 96/98er Soda ist. Gute Leblancsoda hat etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Proc. Salz. Wir lassen hier schliesslich noch verschiedene von Lunge[1]) mitgetheilte physikalische und qualitative Prüfungen der (bekanntlich nur von der Leblanc-Sodaindustrie erzeugten) Secundasoda folgen, die allerdings zum Theil nur noch historisches Interesse beanspruchen dürfen.

Ein gutes calcinirtes Sodasalz (Secundasoda) soll schon in der Hitze, sicher aber beim Erkalten weiss, nicht gelb oder gar röthlich sein; so weiss wie raffinirte oder „prima" Waare kann man es natürlich nicht verlangen. Uebrigens ist häufig ein gelbliches Sodasalz besser carbonisirt als ein rein weisses; dies wird der Fall sein, wenn Eisenoxydsalze in grösserer Menge vorhanden sind, deren Farbe in dem Sodasalz jedoch verschwindet; erst wenn durch stärkeres Calciniren die Salze in Eisenoxyd übergegangen sind, wird die gelbliche Farbe hervortreten. Häufig ist die Farbe bläulich, was entweder von etwas Ultramarin oder von mangansaurem Natrium herkommen kann, welche sich ja schon in der rohen Soda bilden oder zuweilen sogar absichtlich zugesetzt werden. Wenn die Soda aber grau ist, so deutet dies auf schlechtes Carbonisiren und Calciniren; sie wird dann meist viel Aetznatron und unoxydirte Schwefelverbindungen enthalten. Gutes Sodasalz soll nach dem Mahlen nur wenige schwarze oder rothe Punkte zeigen. Sein Gehalt an Aetznatron soll, ausser bei „kaustischem Sodasalz" oder „Kasseler Soda" (S. 380) 2 Proc. unter keinen Umständen übersteigen; wenn es für die Fabrikation von Krystallsoda bestimmt ist, so wird manchmal ein Maximum von 1 Proc. Na_2O als NaOH verlangt, welches übrigens gar nicht leicht innezuhalten ist, wenn, wie am Tyne, sämmtliche Mutterlaugen mit hineingearbeitet sind und mit Sägespänen, nicht mit Gas carbonisirt worden ist (vgl. S. 381); nur bei Mactear's mechanischem Calcinirofen geht es leicht an. Schwefelnatrium darf in einer auch nur mittelmässig calcinirten und carbonirten Soda mit Bleipapier etc. gar nicht nachzuweisen sein; eine Lösung von 1 g z. B., mit etwas Stärkelösung versetzt, soll durch den ersten Tropfen Jodlösung ge-

[1]) Handbuch der Sodaindustrie II, 476.

bläut werden. Besser als Bleipapier ist eine alkalische Bleilösung (Bleioxydnatron). Ganz geringe Mengen von niedrigeren Oxydationsstufen fehlen übrigens nie in einer Soda von eben beschriebener Herkunft, sind aber nur nachzuweisen, wenn man grössere Quantitäten, z. B. 50 g, in Arbeit nimmt. Man wird eine Secundasoda noch immer für völlig probehaltig ansehen, wenn sie nicht über 0,1 Proc. oxydirbare Schwefelverbindungen enthält; für die meisten Fälle schadet sogar das Zwei- oder Dreifache dieser Quantität gar nichts.

Unterschwefligsaures Natron kann in einer calcinirten Soda nicht vorkommen, da es schon im Anfang der Glühperiode zerstört wird. Schwefligsaures Natron kommt dagegen fast regelmässig, wenn auch in sehr kleinen Quantitäten, in der Secundasoda des Handels vor (nachzuweisen durch Jodlösung oder andere bekannte Mittel).

Von unlöslichen Substanzen soll eine gute Secundasoda nicht mehr als 1 bis $1^1/_4$ Proc. enthalten; $1^1/_2$ Proc. ist schon als Maximum anzusehen. Sie bestehen grösstentheils aus Calciumcarbonat, daneben auch etwas Thonerde, mit etwas Kieselsäure, aber nur minimalen Mengen von Eisenoxyd, ausser bei rothgelben, sehr schlecht aussehenden Sorten.

Die Feuchtigkeit soll bei frischer Soda nicht $^1/_4$ bis $^1/_2$ Proc., und bei guter Verpackung selbst nach einiger Zeit nicht viel über 1 Proc. betragen. Bei 2 Proc. Feuchtigkeit ist die Soda häufig schon klumpig und missfarbig. (Wie schon S. 385 erwähnt, kann Soda bis zu 10 Proc. Feuchtigkeit mit Leichtigkeit beim Lagern an feuchter Luft aufnehmen.)

Die beiden stets in der Soda vorkommenden indifferenten Salze, das Chlornatrium und Natriumsulfat, üben fast nie einen schädlichen, aber auch keinen nützlichen Einfluss aus, wenigstens in den Quantitäten, in welchen sie in gewöhnlicher (nicht absichtlich reducirter) Soda vorkommen (siehe hierüber S. 395 oben).

Prüfungen der chemisch-reinen Soda.

Das für analytische Zwecke in der Regel benutzte Natrium carbonic. puriss. enthält nach Krauch[1]) noch minimale Spuren von Eisen, Salz und Sulfat. Man sollte desshalb für Titerstellungen u. dgl. stets nur das vollständig reine und vollständig entwässerte Natrium carbonic. chem. pur. sicc. anhydr. pro analysi verwenden. Kissling[2]) fand das E. Merck'sche (aus dem Natr. carb. chem. pur. cryst. hergestellte) Natrium carbonic. sicc. pulv. chem. pur. (pro analysi) nur aus Natrium, Kohlen-

[1]) Prüfung der chem. Reagentien, 2. Aufl. S. 192.

[2]) Chem. Z. **1890**, 136; vergl. auch diesen Band der „Untersuchungs-Methoden“ S. 214.

säure und Wasser bestehend; das Salz verlor bei 150° 0,63 Proc. CO_2 und 14,76 Proc. (entsprechend einem Molekül) Wasser, enthielt daher etwas Bicarbonat. Gegenwärtig liefert E. Merck sowohl als H. Trommsdorff absolut chemisch reines, wasserfreies und bicarbonatfreies Natriumcarbonat. Das Natr. carb. puriss. sicc. anhydr. der Listen hat nach Krauch (l. c.) noch 2 bis 3 Proc. H_2O.

Bei den im Nachfolgenden angegebenen Prüfungsvorschriften sind die im Krauch'schen Buche verzeichneten mit einem * kenntlich gemacht.

* Kieselsäure. 5—10 g werden mit überschüssiger verdünnter Salzsäure verdunstet, der Rückstand wird einige Zeit bei 100° getrocknet und dann mit etwas Salzsäure und etwa 150 ccm Wasser gelöst; diese Lösung ist klar und zeigt keine Kieselsäureflocken.

* Schwefelsäure. 5 g werden in 75 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert, zum Kochen erhitzt und Chlorbarium zugefügt; nach 12stündigem Stehen zeigt sich keine Ausscheidung von schwefelsaurem Barium.

* Chlornatrium. Die schwach saure Lösung von 2 g in 20 ccm Wasser und verdünnter Salpetersäure wird durch salpetersaures Silber nicht verändert.

* Arsen. 5 g Zinc. met. granulat. arsenfrei werden in eine ca. 200 ccm fassende Entwickelungsflasche des Marsh'schen Apparates gebracht und die Wasserstoffentwicklung mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3 Th. Wasser) in Gang gesetzt; nachdem der Apparat und die Reagentien in üblicher Weise geprüft sind, löst man 15 g Soda in wenig Wasser, übersättigt diese Lösung mit verdünnter reiner Schwefelsäure, giebt sie in den Marsh'schen Apparat und hält die langsame Gasentwickelung ca. $^1/_2$ Stunde im Gange; nach dieser Zeit darf sich kein Arsenanflug in der Reductionsröhre zeigen.

Lösliche organische Eisenverbindungen. 25 g Soda werden in 100 ccm lauwarmem, destillirtem Wasser gelöst und je 2 Th. der durch ein Faltenfilter filtrirten Sodalösung mit etwa 1 Th. frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Die Flüssigkeit darf auch nach etwa 1 Stunde keine grünliche oder gar schwärzliche Färbung annehmen, soll vielmehr vollkommen farblos bleiben. Durch eine Vorprüfung hat man sich zu überzeugen, dass das destillirte Wasser mit dem Schwefelwasserstoffwasser auch nach längerer Einwirkung vollkommen klar und farblos bleibt.

Krauch (l. c.) prüft auf schwere Metalle überhaupt in ähnlicher Weise: 20 g Soda werden in 60 ccm Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt und Schwefelwasserstoffwasser zugegeben, wobei sich keine Veränderung zeigen darf. Auch auf Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium soll kein Niederschlag und keine Trübung oder grüne Färbung eintreten.

* Phosphorsäure. 20 g werden in 60 ccm Wasser gelöst, die Lösung wird mit Salpetersäure in starkem Ueberschusse versetzt und eine salpetersaure Lösung von molybdänsaurem Ammon zugegeben. Man stellt die Flüssigkeit bei gelinder Wärme 2 Stunden bei Seite, wobei sich kein Niederschlag zeigen darf.

Ammoniaksalze. Nach Krauch (l. c.) erhitzt man einige Gramme Soda im Reagensglase, in dessen oberem, lose verschlossenem Theile befeuchtetes Curcumapapier eingeklemmt ist. Man kann auf diese Weise noch $^1/_{50}$ Proc. Ammoniak nachweisen, während man ohne Zuhülfenahme des Reagenspapieres in derselben Probe höchstens noch 1 Proc. Ammoniumsalz durch den Geruchssinn wahrnehmen soll. Jedenfalls aber wird diese Geruchsprobe unvergleichlich schärfer, wenn man die zu prüfende Soda in Wasser löst (etwa 10 g in 500 ccm Wasser) und in dem von mir S. 323 u. 324 beschriebenen einfachen Destillationsapparate für die Ulsch'sche Methode der Salpeterbestimmung (selbstverständlich ohne allen weiteren Zusatz) destillirt, wobei man zeitweise das in die als Vorlage dienende, mit Wasser gefüllte Tasse tauchende lange Glasrohr herausnimmt und die dem Rohre entweichenden Dämpfe auf den Geruch prüft. Ich halte diese Prüfung für die schärfste auf Ammoniak anzustellende.

* Thiosulfat. Man prüft (wie auf S. 214 für Natrium bicarbonic. puriss. schon angegeben) die wässerige, mit Essigsäure übersättigte Lösung (1 : 50) mit Silbernitrat. Zeigt sich hierbei nach mehreren Minuten nur eine weissliche Opalescenz (Chlor), so ist weder Thiosulfat, noch Arsen in merklicher Menge zugegen. Eine röthliche oder gelbliche Trübung zeigt Arsen an und eine braune oder schwarze Trübung deutet auf Thiosulfat.

* Kalium. Durch Kobaltglas oder ein Indigoprisma betrachtet, darf die durch die Soda gelb gefärbte Flamme nicht oder nur vorübergehend roth erscheinen. Nach Krauch genügen schon Bruchtheile von 1 Proc. des entsprechenden Kalisalzes, um die rothe Kaliflamme bei diesem Versuche dauernd zu erkennen.

* Aetznatron. Spuren hiervon weist man qualitativ am besten mit dem Dobbin'schen Reagens (ammoniakhaltiges Kaliumquecksilberjodid) nach. Kissling[1]) giebt zu seiner Bereitung folgende Vorschrift: Eine Lösung von 5 g Kaliumjodid wird mit einer Lösung von Quecksilberchlorid versetzt, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, von welchem man abfiltrirt. Sodann giebt man 1 g Ammoniumchlorid hinzu und versetzt vorsichtig mit soviel einer verdünnten Natronlauge, bis abermals ein bleibender Niederschlag entsteht. Man filtrirt hiervon ab und verdünnt das Filtrat auf 1 l.

[1]) Chem. Z. Rep. **1890**, 136.

Um Soda auf Aetznatron zu prüfen, giebt man etwas Sodalösung auf ein Uhrglas und fügt das Dobbin'sche Reagens hinzu. Die geringsten Spuren Alkalihydrat verrathen sich hierbei durch Gelbfärbung.

D. Krystallsoda und deren Mutterwasser.

1. Krystallsoda. Man sammelt sich eine genügende Durchschnittsprobe, pulvert dieselbe grob und wägt dreimal 5 g ab. Eine Portion dient zur Bestimmung des Titers, der hier (zum Unterschiede von der calcinirten Soda) gleichbedeutend ist mit dem wirklichen Gehalt an kohlensaurem Natron; die zweite Portion dient zur Bestimmung des schwefelsauren Natrons und die dritte nach vorheriger Neutralisation mit Salpetersäure zur maassanalytischen Bestimmung des Chlornatriums.

Der Titer des Krystallsoda, welcher bei ganz reiner und weder feuchter noch verwitterter Substanz 37 Proc. betragen würde, kann etwa zwischen 34 und 38 Proc. schwanken.

Der Gehalt an Salz wird selten wesentlich mehr als $^1/_2$ Proc. sein und das schwefelsaure Natron wird etwa 0,5—1,5 Proc. betragen.

Man addirt kohlensaures Natron, Salz und schwefelsaures Natron zusammen und findet den Wassergehalt aus der Differenz zwischen dieser Summe und 100.

2. Die Mutterwasser.

a) Kohlensaures Natron. 10 ccm werden mit Wasser verdünnt und unter Anwendung von Methylorange titrirt.

b) Chlornatrium. Man nimmt 1 ccm mittelst einer in $^1/_{100}$ ccm getheilten 1 ccm-Pipette oder man verdünnt in Ermangelung einer solchen 10 ccm zu 200 und nimmt hiervon 20 ccm (= 1 ccm Mutterwasser).

c) Schwefelsaures Natron. Man fällt aus 10 ccm, praktischer aber aus 1 ccm, die Schwefelsäure.

d) Grädigkeit. Man nimmt die Grade Beaumé und liest hieraus mittelst der im 3. Bande dieses Werkes sich findenden Tabellen

e) das specifische Gewicht ab.

f) Wasser. Man addirt die gefundenen Procente kohlensaures Natron, Salz und schwefelsaures Natron zusammen und zieht diese Summe von dem mit 100 multiplicirten specifischen Gewichte der Mutterwasser ab.

Die Prüfung des Natrium carbonic. cryst. chem. pur. erfolgt genau nach den auf S. 396 für chemisch-reine Soda gegebenen Vorschriften, nur dass man hier, entsprechend dem Wassergehalte der krystallisirten Soda, grössere Mengen Substanz (im Allgemeinen gut das Doppelte der auf S. 396—398 sich findenden Gewichtsmengen) zur Untersuchung nimmt.

E. Bicarbonat.

Dasselbe wird — abgesehen von dem als Zwischenproduct gewonnenen, noch Ammoniumcarbonate enthaltenden Bicarbonat der Ammoniaksoda-Fabriken — hauptsächlich in England durch Sättigen von Krystallsoda mit Kohlensäure gewonnen. Letztere wird aus Kalkstein und Salzsäure entwickelt und gelangt von unten in geräumige (am besten aus Eisenblech zusammengesetzte) Kammern, welche mit minderwerthiger Krystallsoda in groben Stücken beschickt sind.

Nach der Gleichung:

$$Na_2CO_3 . 10\,H_2O + CO_2 = 2\,NaHCO_3 + 9\,H_2O$$

wird beim Saturiren viel Wasser frei, in welchem die Verunreinigungen der Krystallsoda (Salz, Sulfat und färbende Substanzen) gelöst und durch ein U-Rohr am Boden der Kammer weggeführt werden. Nach in etwa einer Woche vollendeter Saturation wird das feuchte Bicarbonat etwa eben so lange in Trockenräumen getrocknet und alsdann gemahlen.

Weit rascher erfolgt die Fabrikation des Bicarbonates aus sog. „Krystall-Carbonat“ (S. 380).

Bei der technischen Prüfung des Bicarbonates handelt es sich in erster Linie um Feststellung des Gehaltes an Bicarbonat und Natriumcarbonat. Hat man es mit einem von Verunreinigungen freien und vorher durch Trocknen über conc. Schwefelsäure von Wasser befreiten Bicarbonat zu thun, so kann man die Methode von Beckurts[1]) anwenden, welche darauf beruht, dass man desto mehr Säure zur Sättigung des Bicarbonates gebrauchen wird, je höher sein Gehalt an Monocarbonat ist. Man löst 5 g des zu prüfenden Bicarbonates in 62 ccm Normalsäure und ermittelt den zum Neutralisiren des Säureüberschusses nothwendigen Verbrauch von Cubikcentimetern $^1/_{10}$ Normalalkali. Bei ganz reinem Bicarbonat wird man 25 ccm, bei einem Gehalt an 1 Proc. Monocarbonat 21,3 ccm, bei 2 Proc. 17,8 ccm, bei 3 Proc. 14,3 ccm $^1/_{10}$ Normalkali nöthig haben.

Handelt es sich um ein feuchtes und mit noch anderen Bestandtheilen verunreinigtes Bicarbonat, so kann man den Procentgehalt an Bicarbonat und Monocarbonat durch eine alkalimetrische Bestimmung des Na_2O-Gehaltes einerseits und des Gesammt-CO_2-Gehaltes mittelst des im Abschnitte „Kalkstein“ (bei Mörtelindustrie) citirten neuen Lunge'schen Apparates feststellen. Man rechnet das gefundene gesammte Na_2O in Na_2CO_3 um um und findet so durch Differenz die dem vorhandenen Bicarbonat entsprechende Kohlensäure, welch letztere man in Bicarbonat umrechnet. Von dem so gefundenen Gehalte an letzterem zieht man die ihm äquivalente Menge Na_2CO_3 von dem oben berechneten Gesammt-Na_2CO_3 ab und erhält so das wirklich vorhandene Natriumcarbonat.

[1]) Real-Encyclopädie der gesammten Pharmacie, Bd. 7, 252.

Eine vom Verfasser herrührende technische Prüfung des Bicarbonates auf Bicarbonat und Monocarbonat wurde bereits S. 390 besprochen.

Schliesslich sei hier noch das bekannte, ebenfalls schon früher (S. 362) erwähnte Verfahren von Lunge an einem Beispiele erläutert.

Beispiel. 50 ccm der Ammoniaklösung erfordern 24,3 ccm Normalsalzsäure. Man wägt nun 20 g doppeltkohlensaures Natron ab, löst zu einem Liter und versetzt 50 ccm (= 1 g) mit 50 ccm der Ammoniaklösung und hierauf mit Chlorbarium. (Auf je 1 g nach Zusatz der Ammoniaklösung in der Flüssigkeit vermuthlich vorhandenes Gesammt-Natriumcarbonat 30 ccm 10 proc. Chlorbariumlösung.) Die Hälfte der Flüssigkeit wird klar filtrirt und mit Normalsalzsäure titrirt. Angenommen, man habe nunmehr 6,25 ccm, im Ganzen also 12,50 ccm Salzsäure gebraucht, so giebt dies abgezogen von den ursprünglich verwendeten 24,3 11,8 ccm Salzsäure, welche dem für die Bicarbonat-Kohlensäure verbrauchten Ammoniak, also auch dem vorhandenen Bicarbonat gleichwerthig sind. Folglich entsprechen diese 11,8 ccm Salzsäure

$$11{,}8 \times 0{,}084 = 0{,}9912 \text{ g doppeltkohlens. Natron.}$$

Es enthält also das Bicarbonat

99,12 Proc. doppeltkohlens. Natron
0,88 Proc. kohlens. Natron.

Da das Bicarbonat weniger zu technischen, als zu medicinischen oder Nahrungszwecken (als Backpulver bei der Brotbereitung etc.) Verwendung findet, so sind auch die an es hinsichtlich der Reinheit gestellten Anforderungen rigorosere.

Es soll geruchlos sein, muss sich vollkommen klar in Wasser lösen, muss absolut frei sein von durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium fällbaren Metallverbindungen und darf nach dem Ansäuern mit Chlorbarium und mit Silbernitrat nur ganz geringe Trübungen geben.

Gegenwart von fast immer in geringen Mengen vorhandenem Monocarbonat, resp. Sesquicarbonat erkennt man an der Röthung von Curcumapapier und an der Trübung von Magnesiumsulfatlösung, in welche man eine kalt bereitete Lösung von Bicarbonat eingiesst. Bicarbonat in Krustenform ist luftbeständiger als in Pulverform. Das englische Bicarbonat kommt nach Lunge[1]) als schneeweisses, äusserst fein gemahlenes Pulver in den Handel und die grossartige Fabrikation dieses Productes in England basirt hauptsächlich auf seiner in Nord-Amerika (weniger in Europa) gebräuchlichen Verwendung als „Backpulver“.

Der im Apparate von Lunge[2]) und Marchlewski ermittelte Gehalt an Kohlensäure soll bei gutem, „reinem“ Bicarbonat nicht unter 50 Proc.

[1]) Handbuch der Sodaindustrie II, 505.

[2]) Z. angew. Ch. **1891**, 229.

betragen (Theorie: 52,38 Proc.). Von diesen 52,38 Proc. Kohlensäure entweichen bei anhaltendem Kochen der wässerigen Lösung nach Rose 20,46 Proc.; schliesslich würde einfach kohlensaures Salz bleiben. Schon beim Erhitzen auf 70° entsteht schliesslich anderthalbfach-kohlensaures Salz. Man kann also den Wassergehalt von Bicarbonat nur durch Trocknen über conc. Schwefelsäure im Exsiccator ermitteln.

Die Prüfung des Bicarbonates auf Kieselsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlorverbindungen, Kalisalze, Ammoniumsalze, Arsen, Thiosulfat erfolgt wie auf S. 397 bei chem. reiner Soda angegeben, indem man 1 bis 2 g Bicarbonat (bei Prüfung auf Spuren von Ammoniak die etwa 5fache Menge) für jede der betr. Prüfungen nimmt.

Auf Thiosulfat prüft man nach Musset[1]) wie folgt. Man reibt 5 g Bicarbonat mit 0,1 g Calomel und 2 Tropfen Wasser zusammen. Die geringste Menge Thiosulfat giebt sich durch Bildung von Schwefelquecksilber und dadurch bewirkte Graufärbung der Mischung zu erkennen.

Zur Prüfung auf Rhodansalz schüttelt Utescher[2]) eine grössere Menge Bicarbonat mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur aus, concentrirt das Filtrat noch mehr durch Verdampfen und versetzt es nach dem Uebersättigen mit Salzsäure mit Eisenchlorid.

Schliesslich haben wir hier noch die Prüfung auf den fast nie fehlenden Gehalt an Natriumcarbonat zu erwähnen.

1. Löst man nach Kremel[3]) 2 g Bicarbonat in etwa 30 ccm kaltem, destillirtem Wasser und setzt 3—4 Tropfen alkoholische Phenolphtaleïnlösung (S. 123) hinzu, so wird, falls das Bicarbonat frei von Monocarbonat ist, die Lösung farblos bleiben. Ist sie zwar im durchscheinenden Lichte farblos, aber im auffallenden Lichte schwach gefärbt, so zeigt dies einen ungefähren Gehalt von 1 Proc. Na_2CO_3 an. Zeigt sich die Lösung geröthet, so entspricht dies 2 Proc. Na_2CO_3 und darüber. Ammoniaksalze dürfen bei diesem Versuche nicht gegenwärtig sein, da sie die Rothfärbung des Phenolphtaleïns durch Alkalien verhindern (vgl. S. 124). Eventuell kann man die entstandene Rothfärbung mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure wegnehmen, um so den annähernden Gehalt an Monocarbonat zu erfahren.

Krauch[4]) giebt nur diese Prüfungsvorschrift auf Monocarbonat an und zwar in folgender Modification: Die bei einer 15° nicht übersteigenden Wärme ohne Umschütteln (vgl. S. 390 unten) erhaltene Lösung von 1 g Bicarbonat in 20 ccm Wasser darf, auf Zusatz von drei Tropfen Phenolphtaleïnlösung, nicht sofort geröthet werden; jedenfalls soll eine etwa entstehende schwache Röthung auf Zusatz von 0,2 ccm Normal-Salzsäure verschwinden.

[1]) Pharm. Centr. **1890,** 230.
[2]) Apoth. Z. **1888,** 610.
[3]) Pharm. Post **1884,** 849.
[4]) Prüfung der chem. Reagentien, 2. Aufl., S. 182.

Die Kremel'sche Probe ist nach Krauch sehr zweckmässig, wenn sie genau ausgeführt wird. Sie muss sofort beurtheilt werden, nicht erst nach längerem Stehen. Enthält das Bicarbonat weniger als 2 Proc. Monocarbonat, so erfolgt durch 3 Tropfen Phenolphtaleïn gar keine Färbung. Die Prüfung mit Phenolphtaleïn ist nach Krauch zweckmässiger als die früher übliche Prüfung mit Quecksilberchloridlösung.

2. Letztere Prüfung[1]) wird wie folgt vorgenommen. Man löst in 15 Th. Wasser. Diese Lösung darf in einer Lösung von Sublimat in 2 Th. Wasser erst nach einigen Minuten eine weisse Trübung zeigen, welche allmählich braun wird.

3. Nach Hirsch[2]) löst man einerseits 1 g Bicarbonat in 200 ccm kalten Wassers, andererseits 14,5 g reines Chlorbarium in 2000 ccm Wasser und bringt je 10 ccm beider Lösungen zusammen. Das Gemisch bleibt selbst nach 20 Minuten noch völlig klar, wenn das Bicarbonat frei von Monocarbonat war. Eine nach 5 Minuten eintretende Trübung zeigt 1 Proc., eine Trübung nach 3 Minuten 2 Proc. und eine solche nach einer Minute 3 Proc. Na_2CO_3 an.

4. Die Kuhlmann'sche Prüfung[3]) beruht auf der Löslichkeit organischer Farbstoffe mit Säure-Charakter in Alkalimonocarbonaten und ihrer Unlöslichkeit in Bicarbonaten.

Wird eine concentrirte Lösung von reinem Natriumbicarbonat mit einem Körnchen Rosolsäure versetzt, so bleibt sie selbst nach viertelstündigem Stehen absolut farblos. Enthält das Bicarbonat 1—4 Proc. Monocarbonat, so tritt nach wenigen Augenblicken Rosafärbung ein, bei einem grösseren Gehalte sofort und geht dann alsbald in Purpurroth über. — Ebenso löst sich Alizarin mit purpurrother Farbe in Alkalimonocarbonaten, aber nur in concentrirten Lösungen, während es in reinem Bicarbonat unlöslich ist.

Eine sehr eingehende Arbeit der Pharm.-Commission des Deutschen Apotheker-Vereines über die Prüfungen von Natriumbicarbonat ist in Arch. Pharm. (**1887**, 293) erschienen.

Nach Krauch (l. c.) finden sich sehr minimale Spuren von Chloriden, Sulfat und von Monocarbonat fast immer auch in den reinsten Präparaten. Die Purum-Sorten des Handels enthalten neben einigen Procenten Monocarbonat deutliche Spuren Schwefelsäure und Chlor. Aus Ammoniaksodafabriken stammendes geringwerthiges Bicarbonat, welches besonders von England aus in den Handel kommt, enthält oft grössere Mengen Kochsalz, Ammoniumchlorid und Ammoniumcarbonat[4]). Letzteres wurde von

[1]) Lunge's Sodaindustrie II, 506.

[2]) Bericht von Beckurts in Pharm. Centr. **1884**, 40, 50 u. 51.

[3]) Arch. Pharm. **1887**, 72.

[4]) Vergl. Chem. Z. Rep. **1887**, 288; Arch. Pharm. **1888**, 35; Pharm. Z. **1889**, 198.

Lehmann[1]) im Betrage von über $2\frac{1}{2}$ Proc. nachgewiesen. Man bestimmt in solchen Fällen den Ammoniakgehalt zweckmässig durch Destillation, wie bei der Methode Ulsch für Salpeterbestimmung S. 322 angegeben wurde.

Anhang. Watts und Richards (Unter-Director und Director der Brunner-Mond'schen Ammoniaksodafabrik in Sandbach in England) stellen nach einem in der „Chemiker-Zeitung" mitgetheilten englischen Patente (13001 vom 12. Oct. 1886) ein neues krystallisirtes Natriumsalz, genannt „Sesquicarbonat" ($Na_2CO_3 . NaHCO_3 + 2H_2O$) her, welches sie durch Herstellung einer wässerigen Lösung von Soda und Kohlensäure in den richtigen Verhältnissen und Auskrystallisiren beider über 35° C. erhalten. Die Lösung kann nach einem der folgenden Verfahren bereitet werden: a) Erhitzen von Natriumbicarbonat, bis ungefähr ein Drittel der Kohlensäure ausgetrieben ist, und Lösen in Wasser; b) Mischen von 84 Th. Natriumbicarbonat mit 106 Th. Monocarbonat und Lösen in Wasser; c) Kochen von Bicarbonat, bis ungefähr ein Drittel der Kohlensäure ausgetrieben ist; d) Zufügen von kaustischem Alkali in geeigneten Verhältnissen zu dem Bicarbonat; e) Zugeben irgend eines geeigneten Oxydes zu Bicarbonat. Nach der „Chemiker-Zeitung" wird seit einiger Zeit dieses Sesquicarbonat von englischer Seite in den Handel gebracht und besitzt den Vorzug leichter Löslichkeit und vorzüglicher Reinheit gegenüber der gewöhnlichen calcinirten Soda. Der Krystallsoda gegenüber hat es den Vortheil eines geringeren Wassergehaltes und dadurch bedingter billiger Fracht (auf wasserfreie Soda berechnet). Es bildet feine Nadeln, die sich durch schneeweisses Aussehen und Glanz auszeichnen.

[1]) Pharm. Z. **1888**, 42.

IV. Kaustische Soda.

Man unterscheidet weisses und gelbliches Aetznatron, ersteres wird durch Kausticiren der ursprünglichen Rohlauge, letzteres aus den rothen Laugen (S. 380) dargestellt. Da diese schon an und für sich sehr viel Aetznatron enthalten, so kann man aus ihnen auch direct, ohne Kausticiren, kaustische Soda (resp. kaustisches Sodasalz) durch Verdampfen herstellen.

Die nach dem Kausticiren der Rohsodalauge erhaltene kaustische, noch sehr dünne (9—15° B. starke) Rohlauge wird klar abgezogen und der zurückbleibende Kalkschlamm filtrirt und ausgewaschen (unter Anwendung von Vacuumfiltern). Der ausgewaschene Kalkschlamm wird (ungetrocknet) dem Kalkstein oder der Kreide der Sodaschmelzmischung hinzugegeben.

Die kaustische Rohlauge wird bis zu einem gewissen Concentrations- und Temperaturgrade (ca. 1,35—1,36 und 138°; bei 70 grädigem Aetznatron — 70° Na_2O = 90° Na OH — auf 1,400—1,425 spec. Gew.) eingedampft und die beim Verdampfen sich ausscheidenden, hauptsächlich aus kohlensaurem und schwefelsaurem Natron bestehenden Salze ausgesoggt (siehe S. 408 — „ausgesoggte Salze"), auf Salzfiltern abtropfen gelassen und dann zu den Sodaöfen zurückgebracht.

Die auf 138° eingedampfte Lauge wird in Schmelzkesseln fertig gemacht, die Temperatur steigt unter gleichzeitiger beständiger Abnahme des Kochens bis auf 260°, wo die Masse etwa 64° Na_2O (= 82,6 Proc. Na OH) zeigt. Man oxydirt nun das Schwefelnatrium und die niedrigen Oxydationsstufen des Schwefels durch Zusatz von Natronsalpeter oder durch Einpressen von Luft.

Nach beendigter Oxydation soll eine (in einer Höllensteinform) gezogene Probe 64—70 für 60 grädiges und 70—72 Grade Na_2O für 70 grädiges Aetznatron zeigen.

Das fertige flüssige Aetznatron wird zum Verpacken in fassähnliche Trommeln aus Eisenblech gegossen, worin es erstarrt.

Ohne auf die vielen neueren Vorschläge zur Herstellung von Aetznatron eingehen zu wollen, sei hier nur auf den bedeutungsvollen, in der chemischen Grossindustrie bereits eingeführten Löwig-Process[1]) hinge-

[1]) D.R.P. 21593 u. 41990.

wiesen, welcher vermöge seiner Vorzüge (wie Gewinnung stärkerer, kaustischer Laugen, Wiederverwendung des ausgelaugten Eisenoxydes) dazu berufen erscheint, das alte Kalkverfahren mit der Zeit zu verdrängen. Bei dem Löwig'schen Verfahren wird bekanntlich eine Mischung von 1 Mol. Natriumcarbonat auf 2 Mol. Eisenoxyd (d. h. von 1 Th. Soda auf 3 Th. Eisenoxyd) in einem Revolverofen (S. 348) durch die Wärme hindurchstreichender Feuergase geschmolzen, wobei sich unter Entweichen von Kohlensäure eine eigenthümliche chemische Verbindung von Natron und Eisenoxyd, von Löwig Natriumferrid genannt, bildet. Letzteres zerfällt beim darauf folgenden Auslaugen mit Wasser in Aetznatron und (wieder verwendetes) Eisenoxyd. Das angewendete Eisenoxyd muss kieselsäure- und thonerdefrei sein. Die verwendete Soda muss eine reine Ammoniaksoda sein. Die Unreinheiten der Leblancsodaasche verhindern nach Löwig die innige Mischung mit Eisenoxyd und veranlassen ein Schmelzen, wodurch das Entweichen der Kohlensäure beeinträchtigt wird.

Zwischen Soda einerseits und Aetznatron andererseits herrscht nicht etwa ein durch keine Verbindungsglieder vermittelter Gegensatz, vielmehr existiren zahlreiche Zwischenstufen, beginnend von Soda mit sehr wenig Aetznatron (1 Proc. und darunter), übergehend in die verschiedenartigen kaustischen Sodasalze (von etwa rund 5—35 Proc. Aetznatron) und endigend in den kaustischen Sodasorten mit relativ viel kaustischer Soda (wie z. B. beim gelblichen Aetznatron (S. 405 u. 414) und mit geringen Mengen Natriumcarbonat. Auch die kaustische Soda des Handels hat der Natur der Sache nach stets einen unvermeidlichen Gehalt von wenigen Procenten kohlensaurem Natron.

Die kaustischen Sodasalze finden namentlich in Frankreich und im Elsass Anwendung zu Bleichprocessen, wo Soda allein zu schwach, kaustische Soda viel zu stark wirken würde.

In England handelt man das Aetznatron nach Graden Na_2O, in Deutschland nach Graden Na_2CO_3.

A. Kaustische Lauge.

Die besten Analysen über die Zusammensetzung der Rohlaugen, kaustischen Laugen, ausgesoggten Salze etc. rühren von Lunge[1]) her. Wir lassen sie hier folgen:

[1]) Chem. Ind. **1883,** S. 313 in seiner für das Studium des Kausticirungs-Processes unentbehrlichen Abhandlung „über die Oxydation der Schwefelverbindungen in der Fabrikation von kaustischer Soda". In derselben Abhandlung wird mit Recht vor den bis dahin — faute de mieux — maassgebenden Analysen der Fabrikationsproducte kaustischer Soda von Davis — Lunge's Sodaindustrie II, S. 530 ff. — gewarnt.

		Mit Luftstrom kausticirt						Mit Rührwerk kausticirt				
		1. Roh-lauge	2. Kaust. Lauge	3. Eingedampft vor Salpeterzusatz	4. Schmelzlauge	5. Ausschöpfsalze	6. Klärsalze	1. Roh-lauge	2. Kaust. Lauge	3. Vor Zusatz von Salpeter	4. Schmelzlauge	5. Ausschöpfsalze
Natronhydrat	$Na\,OH$	52·0	102·5	267·1	751·6	261·1	283·9	41·1	80·7	139·5	605·4	216·3
Natriumcarbonat	$Na_2\,CO_3$	295·4	32·9	77·2	34·1	365·6	241·1	59·0	8·6	19·4	43·5	140·6
Natriumsulfid	$Na_2\,S$	0	0	0	0	0	0	1·3	1·3	2·8	Spur	0
Natriumthiosulfat	$Na_2\,S_2\,O_3$	5·7	2·9	7·1	10·6	5·6	6·0	1·3	2·3	2·0	8·6	0
Natriumsulfit	$Na_2\,SO_3$	—	—	—	5·6	4·1	71·1	8·6	6·5	17·1	8·3	178·0
Natriumsulfat	$Na_2\,SO_4$	4·5	2·5	6·7	2·5	38·9	92·1	8·2	8·3	17·2	1·5	165·7
Natriumchlorid	$Na\,Cl$	3·1	1·4	3·6	10·6	5·2	4·4	2·5	2·5	4·6	24·8	11·8
Natriumnitrit	$Na\,NO_2$	—	—	—	4·7	0	0	—	0	0	6·7	3·3
Unlösliches	$Na\,NO_3$	—	—	—	—	1·0	6·2	—	0	0	0	1·5
Natriumferrocyanid	$Na_4\,Fe\,Cy_6$	Spur	Spur	Spur	—	0	0	Spur	Spur	Spur	0	0
Wasser etc. durch Differenz		941·3	991·6	939·3	722·0	318·5	295·2	991·0	992·8	979·4	782·2	282·8
	Summa	1302·0	1133·8	1301·0	1541·7	1000·0	1000·0	1113·0	1103·0	1182·0	1481·0	1000·0

Gehalt von Aetznatronlaugen nach dem specifischen Gewicht bei 15°.

Spec. Gewicht	Baumé	Twaddell	Proc. Na_2O	Proc. $Na\,OH$	1 cbm enthält Kilogramm		Spec. Gewicht	Baumé	Twaddell	Proc. Na_2O	Proc. $Na\,OH$	1 cbm enthält Kilogramm	
					Na_2O	$NaOH$						Na_2O	$NaOH$
1·007	1	1·4	0·47	0·61	4	6	1·220	26	44·0	15·18	19·58	185	239
1·014	2	2·8	0·93	1·20	9	12	1·231	27	46·2	15·96	20·59	196	253
1·022	3	4·4	1·55	2·00	16	21	1·241	28	48·2	16·76	21·42	208	266
1·029	4	5·8	2·10	2·71	22	28	1·252	29	50·4	17·55	22·64	220	283
1·036	5	7·2	2·60	3·35	27	35	1·263	30	52·6	18·35	23·67	232	299
1·045	6	9·0	3·10	4·00	32	42	1·274	31	54·8	19·23	24·81	245	316
1·052	7	10·4	3·60	4·64	38	49	1·285	32	57·0	20·00	25·80	257	332
1·060	8	12·0	4·10	5·29	43	56	1·297	33	59·4	20·80	26·83	270	348
1·067	9	13·4	4·55	5·87	49	63	1·308	34	61·6	21·55	27·80	282	364
1·075	10	15·0	5·08	6·55	55	70	1·320	35	64·0	22·35	28·83	295	381
1·083	11	16·6	5·67	7·31	61	79	1·332	36	66·4	23·20	29·93	309	399
1·091	12	18·2	6·20	8·00	68	87	1·345	37	69·0	24·20	31·22	326	420
1·100	13	20·0	6·73	8·68	74	95	1·357	38	71·4	25·17	32·47	342	441
1·108	14	21·6	7·30	9·42	81	104	1·370	39	74·0	26·12	33·69	359	462
1·116	15	23·2	7·80	10·06	87	112	1·383	40	76·6	27·10	34·96	375	483
1·125	16	25·0	8·50	10·97	96	123	1·397	41	79·4	28·10	36·25	392	506
1·134	17	26·8	9·18	11·84	104	134	1·410	42	82·0	29·05	37·47	410	528
1·142	18	28·4	9·80	12·64	112	144	1·424	43	84·8	30·08	38·80	428	553
1·152	19	30·4	10·50	13·55	121	156	1·438	44	87·6	31·00	39·99	446	575
1·162	20	32·4	11·14	14·37	129	167	1·453	45	90·6	32·10	41·41	466	602
1·171	21	34·2	11·73	15·13	137	177	1·468	46	93·6	33·20	42·83	487	629
1·180	22	36·0	12·33	15·91	146	188	1·483	47	96·6	34·40	44·38	510	658
1·190	23	38·0	13·00	16·77	155	200	1·498	48	99·6	35·70	46·15	535	691
1·200	24	40·0	13·70	17·67	164	212	1·514	49	102·8	36·90	47·60	559	721
1·210	25	42·0	14·40	18·58	174	225	1·530	50	106·0	38·00	49·02	581	750

Die kaustische Lauge wird geprüft auf ihre Stärke, auf den Gesammttiter und auf kohlensaures Natron.

1. Die Stärke wird mit dem Densimeter oder Aräometer ermittelt, wobei man nach vorstehender Tabelle die entsprechenden Gehalte an Na_2O, resp. NaOH findet.

2. Der Gesammttiter wird durch Titriren von 10—20 ccm mit Salzsäure (S. 156) oder Schwefelsäure (S. 154 u. 155) und Anwendung von Methylorange als Indicator ermittelt. In Deutschland giebt man, wie schon erwähnt, den Gesammttiter in Procenten Na_2CO_3, in England in Procenten Na_2O an. In Frankreich und Belgien titrirt man mit „Descroizillesschwefelsäure“ (S. 383) und giebt den Gehalt in der Regel in „Divisionen (halben Cubikcentimetern) Descroizillesschwefelsäure für 20 ccm kaustische Lauge“ an.

3. Das kohlensaure Natron findet man in anderen 10—20 ccm, indem man zunächst in einem ca. 900—1000 ccm fassenden Becherglase mit etwas Wasser verdünnt (um mechanisches Festhaften von Aetznatron am Niederschlage von Bariumcarbonat möglichst zu vermeiden), sodann mit 10proc. Chlorbariumlösung ausfällt (pro je 1 g vermuthetes Natriumcarbonat genügen 30 ccm der Chlorbariumlösung), einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzusetzt, mit weiteren 500 ccm Wasser verdünnt und nun mit Salzsäure oder Schwefelsäure zurücktitrirt (vgl. auch S. 390).

Zur etwaigen Bestimmung der übrigen Bestandtheile verfährt man, wie bei Analyse der Rohsodalauge (S. 359) angegeben ist.

B. Ausgesoggte Salze[1]).

Das aus starken Laugen ausgesoggte Salz besteht hauptsächlich aus einfach gewässertem Natriumcarbonat und wasserfreiem Sulfat, das aus schwächeren Laugen erhaltene Salz enthält beide Bestandtheile gewässert.

Zur Analyse löst man 50 g ausgesoggtes Salz zu 1 Liter Wasser.

1. Gesammttiter wird in 20 ccm wie bei kaustischer Lauge bestimmt.

2. Kochsalz. 20 ccm werden mit reiner Salpetersäure neutralisirt, am besten mit Normalsäure und mit Silberlösung titrirt.

3. Schwefelsaures Natron. Man übersättigt 20 ccm schwach mit Salzsäure und fällt heiss mit heisser Chlorbariumlösung.

4. Schwefelsaures Natron aus oxydirbaren Schwefelverbindungen (schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron). Man versetzt 20 ccm mit überschüssiger Chlorkalklösung, dann mit Salzsäure, bis saure Reaction und deutlicher Chlorgeruch eintritt (vgl. S. 359), fällt mit Chlorbarium und zieht von dem gefundenen schwefelsauren Baryt die sub 3. erhaltene Gewichtsmenge ab.

[1]) Lunge's Taschenbuch **1883**, 152.

C. Bodensatz („bottoms").

Man bestimmt in demselben das in Wasser Unlösliche und den Gesammttiter, event. auch das kohlensaure Natron.

1. Unlösliches. 20 g werden in Wasser aufgelöst und in einem $^1/_2$-Literkolben abfiltrirt. Der auf dem Filter ausgewaschene Rückstand wird im Platintiegel feucht verbrannt, geglüht und gewogen.

2. Gesammttiter. Von dem auf 500 ccm verdünnten Filtrate werden 50 ccm heiss mit Phenolphtaleïn titrirt. Da der Bodensatz 2 bis 3 Proc. Thonerde enthalten kann, so darf hier nicht Methylorange als Indicator gebraucht werden[1]).

3. Kohlensaures Natron wird wie bei kaustischer Soda (siehe unten) bestimmt.

D. Kalkschlamm.

Die Zusammensetzung desselben ist aus folgenden von Lunge[2]) mitgetheilten Analysen von Davis[3]) ersichtlich.

		A.	B.
Löslich	Ca O	2·825	2·652
	Na O H	1·906	1·663
	Na Cl u. $Na_2 SO_4$	0·244	0·206
Unlöslich	Ca CO_3	40·170	42·031
	Ca O	3·756	3·072
	Si O_2	0·673	0·774
	$Al_2 O_3$	0·255	0·324
	$Fe_2 O_3$	0·048	0·708
	Mg O	0·086	0·095
	$Na_2 O$	1·832	1·600
	$H_2 O$	47·986	46·577
		99·781	99·702

Man untersucht den Kalkschlamm (Kalkrückstand) auf kaustisches und kohlensaures Natron, auf Aetzkalk und auf kohlensauren Kalk nach den von deutschen Sodafabrikanten vereinbarten Methoden[4]).

1. Totalnatron. Man dampft (zur Zersetzung der unlöslichen Natronverbindungen) mit Zusatz von kohlensaurem Ammon zur Trockene ein, wiederholt dies noch einmal, digerirt mit heissem Wasser, filtrirt, wäscht und bestimmt den alkalimetrischen Titer des Filtrates. Das Natron

[1]) Vergl. Lunge, Z. angew. Ch. **1890,** 300 und das im folgenden Abschnitte „Thonerde-Verbindungen" hierüber bei „Natriumaluminat" Gesagte.

[2]) Handbuch der Sodaindustrie II, 529.

[3]) Vergl. allerdings die Fussnote auf S. 406.

[4]) Lunge's Taschenbuch **1883,** 150.

kann ursprünglich theils als Na O H, theils als $Na_2 CO_3$ vorhanden gewesen sein und wird am besten als $Na_2 O$ (0,031 g per Cubikcentimeter Normalsäure) ausgedrückt.

2. Aetzkalk. Man titrirt mit Normalsalzsäure (oder Schwefelsäure) und Phenacetolin, bis das Rothwerden der gelb gewordenen Flüssigkeit einige Secunden auf sich warten lässt. Von dem Resultate muss man noch den in No. 1 gefundenen Betrag abziehen, soweit derselbe Na O H bedeutet. Man wird keinen merklichen Fehler begehen, wenn man dafür die Hälfte des Betrages von No. 1 ansetzt.

3. Kohlensaurer Kalk. Man ermittelt den Gesammtkalk durch Titriren mit Säure und Methylorange oder Lackmustinctur und zieht hiervon den sub 2. gefundenen Aetzkalk ab.

E. Das Aetznatron.

Die Prüfung des Aetznatrons beschränkt sich in der Regel auf die Ermittelung der Gesammtalkalinität und des Aetznatrons (oder richtiger des nutzbaren Natrons, einschliesslich Natriumsilicat und Natriumaluminat). Ausserdem kann man Chlornatrium, schwefelsaures Natron und Wasser bestimmen. Die sonstigen in geringer Menge sich findenden Verunreinigungen (siehe unten die Analysen von weissem und gelblichem Aetznatron) werden nur ganz ausnahmsweise und dann nach den bei Rohsoda und Soda angegebenen Methoden bestimmt.

Im deutschen Handel wird nur das Aetznatron (nicht das kohlensaure Natron) gerechnet, aber ausgedrückt in Procenten von Carbonat. In England wird die Gesammtalkalinität in Graden $Na_2 O$ angegeben, wobei jedoch meist ein Maximalgehalt von 2—3 Proc. Carbonat bedingt ist. In Frankreich drückt man den Gehalt des Aetznatrons (an freiem Gesammtalkali) in Divisionen Descroizillesschwefelsäure und zwar meist pro 20 g Aetznatron aus[1]).

1. Die Probenahme.

Bei der Probenahme des Aetznatrons muss man stets zuerst die auf seiner Oberfläche durch Aufnahme von Kohlensäure und Wasser (auch in dicht schliessenden Gefässen) gebildete blinde Kruste abschaben. Sodann ist noch zu beachten, dass der Inhalt einer Trommel durchaus nicht eine gleichförmige Zusammensetzung in allen seinen Theilen zeigt. Die schnell erstarrten, dem Boden und den Seitenwandungen der Trommel zunächst befindlichen Theile repräsentiren am besten die durchschnittliche Zusammensetzung. Anders dagegen ist es mit der mehr im Innern befindlichen Masse, wo das Erstarren langsamer erfolgte. Hier hatten die Verunreini-

[1]) Vergl. S. 408.

gungen, wie namentlich Salz und Sulfat, Zeit, sich in den am längsten flüssig bleibenden Kern zurückzuziehen, wodurch die Zusammensetzung eine ungleichmässige wurde. Man muss desshalb bei einer richtigen Probenahme entweder aus allen diesen Theilen eine grössere Probe ziehen, oder — was viel bequemer und ebenso gut ist — man nimmt die Probe nur von rasch erstarrten, dem Boden und den Seitenwandungen der Trommel benachbarten Theilen.

Ferner hat man bei dieser Probenahme noch zu beachten, dass man ein (zur Verhütung von Wasseranziehung selbstverständlich sehr rasches) vorheriges oberflächliches Pulvern der Probe vorzunehmen hat. Wollte man die einzelnen kleinen Stückchen statt des homogeneren groben Pulvers der Reihe nach für die Bestimmungen abwägen, so würde man Differenzen bis zu 1 Proc. des Gesammtresultates bei Wiederholung derselben Analysen mit neuen Mengen Substanz constatiren können.

2. Aetznatron mit wenig kohlensaurem Natron.

20 g Aetznatron werden zu 500 ccm gelöst.

a) Gesammt-Alkalinität wird in 50 ccm (= 2 g) mit Methylorange als Indicator bestimmt.

b) Aetznatron (nutzbares Natron). 50 ccm werden in einem 900—1000 ccm fassenden Becherglase zuerst mit etwa 100 ccm Wasser verdünnt, dann mit 10 proc. Chlorbariumlösung (siehe dazu Bemerkung bei Bestimmung des kohlensauren Natrons von kaustischer Lauge) gefällt, nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^1/_2$ Liter Wasser verdünnt und mit Salzsäure oder Schwefelsäure zurücktitrirt, wobei man gegen das Ende langsam Tropfen für Tropfen unter Umrühren bis zum Farbloswerden, resp. schwachen Opalesciren der Flüssigkeit zufliessen lässt[1]).

c) Kohlensaures Natron findet man aus der Differenz zwischen a) und b).

d) Kochsalz. 50 ccm (= 2 g Aetznatron) werden in bekannter Weise mit reiner Salpetersäure neutralisirt und titrirt.

---

[1]) Andere Methoden — ausser der bekannten Chlorbarium-Methode mit Filtration — haben Göbel (Chem. Z. **1889**, 696) und Isbert u. Venator (Z. angew. Ch. **1888**, 109) neuerdings empfohlen. Göbel titrirt in der 50 ccm nicht übersteigenden Flüssigkeit kalt mit Phenolphtaleïn bis farblos, setzt dann einen Tropfen Blau C. L. B. Poirrier (1 : 400 Wasser; bezogen von Dr. Schuchardt, Görlitz) zu und titrirt kalt weiter bis dunkelblau. Die Differenz zwischen farblos und dunkelblau entspricht der Hälfte des kohlensauren Natrons. Isbert und Venator titriren mit alkoholischer Rosolsäure in der Kälte bis deutlich gelb, sodann unter Erhitzen bis wieder bleibend gelb. (I = Aetznatron, II = Gesammtalkalität.)

e) Sulfat wird in 50 ccm nach dem schwachen Ansäuern mit Salzsäure bestimmt.

f) Wasser. Aetznatron, so wie es dem analysirenden technischen oder Handelschemiker zur Untersuchung vorgelegt wird, kann bis zu 30 Proc. Wasser enthalten. Dies wird namentlich der Fall sein, wenn Proben von reclamirenden Clienten in schlecht verschlossenen Büchsen etc. eingeschickt werden.

Man kann nun nicht genau den Wassergehalt durch directes Erhitzen im Porzellantiegel bestimmen, weil man dabei einen unvermeidlichen Verlust durch den feinen Sprühregen der bei dem Glühen mit den Wasserdämpfen mechanisch mit fortgerissenen festen Substanz hat. Umgekehrt wird man beim Erhitzen von kaustischer Soda im Trockenschranke auf etwa 140° eine Gewichtszunahme in Folge Bildung von Carbonat sehr leicht, ja fast regelmässig, wenn es sich um geringen Wassergehalt handelt, constatiren.

Ich verfahre desshalb wie bei der Feuchtigkeitsbestimmung des Salzes (S. 291). Etwa 5 g kaustische Soda werden auf dem genannten Sandbade in einem Erlenmeyer-Kolben von dort angegebenen Dimensionen 3—4 Stunden auf 150° erhitzt. Der Trichter muss hierbei — im Gegensatze zu dem bei den Wasserbestimmungen des Salzes beobachteten Verfahren — stets aufgesetzt bleiben, um Kohlensäure-Absorption zu verhindern. Man lässt den Kolben schliesslich sammt aufgesetztem Trichter an freier Luft auf einer Marmorplatte erkalten und wägt zurück.

3. Kaustisches Sodasalz

wird genau wie No. 2 untersucht.

4. Kaustische Soda mit wenig Aetznatron.

Hier handelt es sich hauptsächlich um eine genaue Bestimmung des Aetznatrons, und theilen wir im Nachfolgenden der Abwechslung halber die Chlorbarium-Methode mit Filtration mit.

10 g Substanz wird mit 300 ccm 10 proc. Chlorbariumlösung in einem $^1/_2$-Literkolben versetzt, mit warmem Wasser zur Marke verdünnt, verschlossen und umgeschüttelt. Nach dem klaren Absetzen werden 250 ccm (= 5 g Substanz) bei sorgfältigstem Abschluss der Luft durch ein grosses Faltenfilter rasch abfiltrirt und unter Zusatz von Methylorange mit Normalsalzsäure (S. 156) oder mit Schwefelsäure (S. 154 u. 155) titrirt.

Auf genau dieselbe Weise ermittelt man in der Soda einen geringen unabsichtlichen oder absichtlichen Gehalt an wenig Aetznatron (von etwa 0,2—1 Proc.). Man darf aber dann, weil es sich um Bestimmung so ge-

ringer Mengen Aetznatron handelt, nur reinstes (event. vorher unter Zusatz von Alaun nochmals destillirtes) Wasser anwenden und muss im Uebrigen die Bestimmung mit äusserster Sorgfalt vornehmen. Die zur Färbung von 250 ccm nöthige Menge Säure wird notirt und in Abzug gebracht. Unter Anwendung dieser Vorsichtsmassregeln gelingt es leicht, Gehalte von $^1/_5$ Proc. Na OH noch hinlänglich sicher zu bestimmen. (Siehe auch hierüber S. 398 unten.)

Die übrigen Bestandtheile werden wie unter No. 2 resp. bei calcinirter Soda angegeben bestimmt.

Anhang: Die kaustischen Sodasalzlaugen.

Dieselben werden hin und wieder hergestellt, um den mit der Chemie nicht vertrauten kleinen Industriellen die Sache möglichst bequem zu machen. Aus naheliegenden Gründen lohnt sich ein einigermassen bedeutender Versand dieses flüssigen Productes namentlich auf grössere Entfernungen nicht.

Da diese Salzlaugen meist in ziemlich concentrirter Form hergestellt werden, so hat man in der Regel vor Beginn der Analyse die beim Transport ausgeschiedene Soda durch schwaches Erwärmen in einem verschlossenen Kolben wieder in Lösung zu bringen. Man kühlt alsdann auf 15° im Kolben ab und bestimmt:

a) Gesammt-Alkalinität in 50 ccm.

b) Aetznatron. 50 ccm werden mit 10 proc. Chlorbariumlösung im $^1/_2$-Literkolben im Ueberschuss versetzt, mit heissem Wasser auf 500 ccm verdünnt und bei verschlossenem Kolben umgeschüttelt. Nach dem klaren Absetzen des Niederschlages wird bei sorgfältigem Luftabschluss durch ein grosses Faltenfilter filtrirt und $^1/_4$ Liter des Filtrates titrirt. Oder man titrirt einfacher und besser nach S. 411 ohne Filtration.

c) Kochsalz wird in 50 ccm nach Neutralisiren mit reiner Salpetersäure titrimetrisch bestimmt.

d) Sesquioxyde und Sulfat. 50 ccm werden mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt und erwärmt. Der Niederschlag der Sesquioxyde wird abfiltrirt und im schwach angesäuerten Filtrate die Schwefelsäure wie gewöhnlich bestimmt.

Wir lassen nun hier noch Analysen[1]) von weissem und gelbem Aetznatron folgen.

---

[1]) Lunge's Handbuch der Sodaindustrie II, 550 u. 554.

I. Weisses Aetznatron.

	60 grädige nach Davis	70 grädige nach Davis	nach Renner	nach Reichardt	60 grädige vom Tyne-district
Aetznatron	75·246	89·600	64·14	53·33	75·00
Kohlens. Natron	2·536	2·481	4·11	—	1·50
Chlornatrium	17·400	3·919	—	—	9·80
Schwefels. Natron	4·398	3·419	27·53	33·28	10·38
Schwefligs. Natron	—	—	—	—	0·80
Schwefelnatrium	0·027	0·025	—	—	0·30
Kieselsaures Natron	0·297	0·304	—	—	0·44
Natriumaluminat	Spur	Spur	—	—	0·31
Ueberschüssiges Wasser	—	—	3·12	10·50	1·47
Unlösliches	—	—	1·03	1·23	
	99·904	99·748	99·93	98·34	100·00

II. Gelbliches Aetznatron.

Nach Morrison enthält dasselbe gewöhnlich etwa

Aetznatron	70,0 %
Kohlensaures Natron	5,0 -
Chlornatrium	7,0 -
Schwefelsaures Natron	2,0 -
Wasser	15,8 -
Unlösliches	0,2 -
	100,0 %.

Hinsichtlich Prüfung von Natrium hydricum puriss. e Natrio, Natrium hydric. alcoh. dep. und Natrium hydric. depur. müssen wir auf die bekannte „Prüfung der chem. Reagentien“ von Krauch, sowie auch auf das in diesem Bande der Untersuchungsmethoden“ S. 209 bei Kalium hydric. Gesagte verweisen.

V. Thonerde-Verbindungen.

Zu berücksichtigen sind hier: Natriumaluminat, Aluminiumsulfat, Aluminiumacetat, Kali- und Ammoniak-Alaun.

Das Natriumaluminat wurde früher hauptsächlich durch Glühen von Fluoraluminiumnatrium mit Calciumcarbonat dargestellt.

$$Al F_3 . 3 Na F + 3 Ca CO_3 = Al (O Na)_3 + 3 Ca F_2 + 3 CO_2.$$

Durch Lösen in Wasser wurde vom unlöslichen Fluorcalcium getrennt und in die Lösung, falls man auf Aluminiumsulfat etc. verarbeiten wollte, die bei diesem Glühprocesse entweichende Kohlensäure eingeleitet, wodurch Thonerdehydrat sich ausscheidet, das alsdann in der genau theoretischen Menge Kammersäure gelöst wird. Die klare Lösung von Aluminiumsulfat, welche möglichst säurefrei sein und auch andererseits keinen Ueberschuss von Thonerde enthalten soll (welche sich sonst in Form basischen Salzes beim Eindampfen ausscheidet), wird concentrirt und erstarren gelassen. In der Regel wird aber jetzt das Aluminiumsulfat durch Aufschliessen von (möglichst eisen- und kalkfreiem) geschlämmtem Kaolin mit 50 grädiger Schwefelsäure gewonnen.

Das Thonerde-Natron stellt man gegenwärtig meist aus Bauxit dar, welches Mineral etwa 50—60 Proc. Thonerde, 10—25 Proc. Eisenoxyd und neben geringen Mengen von Gangart 10—30 Proc. Wasser enthält. Man glüht das feingemahlene Mineral mit Soda. Ist der Bauxit uranhaltig, so entsteht beim Auslaugen der Schmelze eine gelb gefärbte Lösung, die nach dem Einleiten der Kohlensäure behufs Ausscheidung des Thonerdehydrates und nach dem Abfiltriren und Krystallisiren der Flüssigkeit gelbliche und desshalb unverkäufliche Krystallsoda geben würde. Man setzt desshalb der Schmelzmischung bei Gegenwart von Uran etwa 1 Proc. Holzkohlenpulver hinzu, wodurch farbloses Uranoxydul gebildet wird. Man gewinnt das Thonerde-Natron aus der wässerigen Lösung der Bauxit-Schmelze durch Eindampfen. Gewöhnliche Verunreinigungen des festen Natriumaluminates sind Salz und Sulfat, grünliche Färbung weist auf einen sehr geringen Gehalt an Vanadium hin. Auch Chrom enthält nach Marchal und Wiernik[1]) zuweilen der Bauxit, namentlich der irländische.

Das Aluminiumacetat findet sich zwar auch in Pulverform im

[1]) Z. angew. Ch. **1891,** 512. Die genannten Chemiker gaben einen sicheren Nachweis des Chroms im Aluminiumsulfat an, welcher weiter unten erwähnt ist.

Handel, wird aber gewöhnlich in den Druckereien, für welche es eine sehr wichtige Beize bildet, erst hergestellt und zwar das feinere Präparat durch Fällen von Aluminiumsulfatlösung mit Ammoniak und Auflösen des gefällten Thonerdehydrates in Essigsäure, während das gewöhnlichere Präparat durch Doppelzersetzung von schwefelsaurer Thonerde oder Alaun mit Bleiacetat gewonnen wird.

Der Kali-Alaun und der Ammoniak-Alaun haben, ersterer durch das Aluminiumsulfat, letzterer durch die billigen Stassfurter Kalisalze, sehr an technischer Bedeutung verloren. Man gewinnt den gewöhnlichen, in Octaëdern krystallisirenden Alaun aus Aluminiumsulfatlösung, die mit einem Kaliumsalz (Kaliumsulfat oder Chlorkalium) versetzt wurde. Dabei kann das Aluminiumsulfat direct aus Thon (siehe oben) oder indirect aus dem durch oben erwähntes Glühen des Kryoliths mit Calciumcarbonat, resp. des Bauxits mit Soda erhaltenen Thonerde-Natron oder endlich auf etwas umständlichem Wege aus dem Alaunschiefer und der Alaunerde (d. h. aus schwefelkies- und schwefelhaltigen Thonerdesilicaten) gewonnen werden. Man lässt auf den Alaunwerken die Alaunerze in Haufen geschichtet, durch welche Luftkanäle gezogen sind, monate- und selbst jahrelang verwittern, wobei man zeitweise umschaufelt, um zu starke Erhitzung zu vermeiden. Bei dem langsam vor sich gehenden Verwitterungsprocesse bildet sich aus doppelter Quelle freie Schwefelsäure:

1. $Fe S_2 + 7 O + H_2 O = Fe SO_4 + H_2 SO_4$.
2. $2 Fe SO_4 + O + H_2 O = Fe_2 O_3 . SO_3 + H_2 SO_4$.

Diese freie Schwefelsäure zersetzt das Aluminiumsilicat unter Bildung von Aluminiumsulfat. Zuweilen, wenn das Erz zu hart ist, um durch Verwitterung allein zersetzt zu werden, lässt man dieser Operation ein Rösten vorangehen, oder man leitet die bei verschiedenen Röstprocessen abfallenden Röstgase, mit feuchter Luft gemengt, in bis 200 m lange Kanäle in alten Alaunschieferhalden. In beiden Fällen wirkt die schweflige Säure zersetzend auf den Schiefer unter Bildung von Aluminiumsulfat und Aluminiumsulfit, welches beim Verwittern in ersteres übergeht.

In terrassenförmigen Kästen werden die gerösteten und verwitterten Alaunerze ausgelaugt (etwa bis zu 1,16 spec. Gewicht), worauf man die Lauge bei geringem Eisengehalte direct verdampft, bis sie ein spec. Gewicht von etwa 1,40 erreicht hat, und alsdann in den Schlammkästen vom „Vitriolschmand“ (dem ausgeschiedenen basischen Ferrisulfat) durch Klären befreit. Bei grösserem Eisengehalte führt man dasselbe durch Zusatz von metallischem Eisen in Oxydul über und lässt dieses als Eisenvitriol aus der eingedampften Aluminiumsulfatlauge und vor dem Zusatz des Kalisalzes auskrystallisiren. Die Alaunwerke sind also meistens auch Vitriolwerke, da das Eisen in der Regel in grösserer Menge in den Laugen vorhanden ist.

Die „Gut-“ oder „Garlauge“ wird nun in den Präcipitirkästen („Schüttelkästen“) mit dem Kali-, resp. Ammonsalze gefällt (das „Mehlmachen“). Der ausgefällte Alaun wird in Centrifugen durch Decken ausgewaschen und hierauf das Mehl durch Umkrystallisiren in den Krystallisirfässern in grössere Krystalle gebracht. Nach etwa 8 Tagen stürzt man die mit Krystallen („Wachskrystalle“, „raffinirter Alaun“) ganz angefüllten Fässer um, wodurch die in der Mitte des Fasses noch befindliche Lauge abfliesst.

Der „cubische“ („römische“) Alaun wurde früher durch Auslaugen des zuvor gebrannten und dann an der Luft verwitterten Alaunsteines (eines basischen Kali-Thonerde-Sulfates) bei mässiger Wärme und durch vorsichtiges Abdunsten erhalten. Bei diesem Auslaugeprocesse kommt der Alaun in Berührung mit überschüssiger Thonerde des Gesteines, welch letztere die cubische Krystallform veranlasst. Man kann desshalb auch octaëdrischen Alaun in cubischen verwandeln, wenn man ersteren bei Blutwärme mit Thonerdehydrat digerirt (ebenso, wenn man so viel Potasche zur wässerigen Alaunlösung setzt, dass der entstandene Niederschlag sich wieder löst). Der römische Alaun ist durch Eisenoxydgehalt meist röthlich gefärbt, welche Färbung man auch künstlich durch Ziegelmehl nachahmt. Wird die Lösung des römischen Alaunes auf 100° erhitzt, so scheidet sich ein basisches Kalium-Aluminiumsulfat (alum aluminé) aus. Neutralisirt man die Lösung des gewöhnlichen octaëdrischen Kalialaunes mit Ammoniak, Soda, Potasche oder Thonerdehydrat, so erhält man den schwierig, in harten Krusten krystallisirenden „neutralen Alaun“. Durch starkes Erhitzen des gewöhnlichen Alaunes erhält man den gebrannten Alaun, welcher sich, da er in Folge theilweiser Abgabe von Schwefelsäure eine basische Aluminiumverbindung ist, schwerer als ersterer in Wasser löst und eine weisse, schwammige, an der Zunge klebende, noch sauer reagirende Masse vorstellt. „Gemischter Alaun“, enthaltend wechselnde Mengen von Kali- und Ammoniakalaun, findet sich häufig im Handel.

Der gewöhnliche Kali-Alaun löst sich in etwa 10 Th. Wasser, ist unlöslich in Weingeist. Der Ammoniakalaun ist etwas löslicher in Wasser als der Kali-Alaun, dagegen besitzt der Natronalaun eine weit grössere Löslichkeit, wesshalb er technisch nicht hergestellt wird.

1. Natriumaluminat.

Dasselbe kann ausser seinen wesentlichen Bestandtheilen hauptsächlich noch enthalten: in Wasser Unlösliches, Kieselsäure und Spuren von Eisen.

a) Die Bestimmung von Natron (Na_2O) und Thonerde. Dieselbe erfolgt im Betriebe stets titrimetrisch nach der Methode von Lunge[1]).

[1]) Z. angew. Ch. **1890,** 227 und **1890,** 293.

Zum besseren Verständniss derselben sei Folgendes vorausgeschickt. Wenn eine heisse Lösung von Natriumaluminat oder von thonerdehaltiger kaustischer Soda (wie sie beispielsweise im Bodensatz — „bottoms“ — der Schmelzkessel vorkommt, vgl. S. 409) unter Zusatz von Lackmus, oder besser von Phenolphtaleïn mit Säure titrirt wird, so tritt die Endreaction ein, sobald alles Alkali mit Säure gesättigt ist und die Thonerde anfängt, auszufallen. Wird aber Methylorange (oder weniger gut Cochenille) als Indicator benutzt, so tritt die Endreaction erst ein, nachdem die ursprünglich niederfallende Thonerde wieder in Lösung gegangen ist und die der Formel $Al_2O_3 . 3 SO_3$ entsprechende Verbindung gebildet hat[1]). (Vgl. S. 118 u. 122.) Wie an der eben citirten Stelle dieses Bandes betont ist, findet die Umsetzung des in der Flüssigkeit suspendirten oder colloïdal gelösten Thonerdehydrates in der Kälte nur äusserst langsam und unsicher, dagegen nach Lunge (l. c.) bei Blutwärme genügend rasch und sicher Statt.

Man löst 20 g Natriumaluminat zu 1000 ccm auf und titrirt 10 ccm (= 0,200 g Substanz) ganz heiss (wobei der Einfluss etwa vorhandener sehr geringer Mengen Kohlensäure völlig verschwindend klein wird) nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^1/_5$ N.-Salzsäure bis zum Verschwinden der rothen Färbung. Nachdem man die verbrauchten Cubikcentimeter Säure abgelesen, setzt man zu derselben Flüssigkeit einen Tropfen Methylorange (ja nicht zu viel!) und titrirt mit derselben Salzsäure weiter, wobei meist die Temperatur von selbst durch den Zufluss der kalten Säure auf 30 bis 37° sinken wird; nöthigenfalls kühlt man auch etwas ab oder lässt umgekehrt das Glas an einem warmen Orte stehen. Man titrirt weiter bis zur bleibenden Röthung des Methylorange, woraus man durch Differenz die Thonerde findet.

Beispiel. 10 ccm unserer Thonerde-Natronlösung (also entsprechend 0,200 g Substanz) haben bis zur Entfärbung des Phenolphtaleïns 8,5 ccm und bis zur bleibenden Röthung des Methylorange insgesammt 23,85 ccm $^1/_5$ N.-Salzsäure gebraucht. Es entfallen also 23,85—8,50 = 15,35 ccm auf die Thonerde. Durch einfache Rechnung findet man, dass 1 ccm der $^1/_5$ N.-Salzsäure gleich ist 0,0062 g Na_2O und 0,0034 g Al_2O_3. Da die genannten Cubikcentimeter Säure für 0,200 g Substanz verbraucht wurden, so hat man die eben erwähnten Factoren mit 500 zu multipliciren, um die directen Berechnungsfactoren für Procente Na_2O und Al_2O_3 zu erhalten. Es sind dies also die Zahlen 3,1 für Proc. Na_2O und 1,7 für Proc. Al_2O_3. In unserem Beispiele waren demnach vorhanden: $8{,}5 \times 3{,}1 = 26{,}35$ Proc. Na_2O und $15{,}35 \times 1{,}7 = 26{,}09$ Proc. Al_2O_3.

[1]) Bekanntlich behaupten Cross und Bevan (J. Soc. Ind. **1889,** 253 etc.) mit seltener Hartnäckigkeit, dass in diesem Falle die Endreaction vielmehr bei vollzogener Bildung der Verbindung $2 Al_2O_3 . 5 SO_3$ eintrete, was Lunge (Z. angew. Ch. **1890,** 299) mit absoluter Sicherheit als irrige Ansicht widerlegt hat.

b) Den unlöslichen Rückstand bestimmt man mit etwa 10 oder 20 g genau wie das Unlösliche der Soda (S. 388). Um ein Reissen der Filter durch die kaustische Flüssigkeit zu vermeiden, benutzt man zweckmässig das gehärtete Filtrirpapier von Schleicher und Schüll in Düren.

c) Die Kieselsäure, deren Menge in der Regel unter 0,5 Proc. betragen wird und desshalb vernachlässigt werden kann, wird in bekannter Weise bestimmt. Bayer[1]) macht darauf aufmerksam, dass die Kieselsäure kein Neutralisationsvermögen für Säure besitzt, das durch Methylorange anzeigbar wäre. Denn titrirt man eine verdünnte Wasserglaslösung mit Normalsäure einmal mittelst Methylorange, das andere Mal mittelst Phenolphtaleïn als Indicator, so bekommt man fast genau dieselben Zahlen. (Mit Phenolphtaleïn ein klein wenig weniger, wenn das Wasserglas thonerdehaltig ist.) Eine Natriumaluminatlösung kann überhaupt nur wenige Zehntelprocente Kieselsäure gelöst enthalten, wie umgekehrt auch eine Wasserglaslösung nicht im Stande ist, mehr als Spuren von Thonerde aufzunehmen.

d) Auf Spuren von Eisen prüft man in bekannter Weise.

2. Aluminiumsulfat[2]).

A. Qualitative Prüfungen. Man prüft auf Kupfer, Blei, Zink, Kalk und Alkalien, wie bei Aluminiumacetat (S. 421) angegeben ist. Auf Eisen wird mit Galläpfeltinctur geprüft, wobei reinere Präparate höchstens eine blauviolette Färbung (keine schwarzblaue Fällung) geben sollen (siehe auch S. 422 die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von Eisen). Chrom findet sich in mancher käuflichen schwefelsauren Thonerde, besonders solcher aus irländischem Bauxit (vgl. S. 415). Zu seinem Nachweis genügt es nach Marchal und Wiernik[3]), die zu untersuchende Lösung mit einer geringen Menge frisch gefällten Mangansuperoxydes (welches für diesen Zweck am besten durch Wechselzersetzung von Mangansulfat mit Kaliumpermanganat in molecularem Verhältniss dargestellt werden kann) zu erwärmen, damit, wenn Chrom auch nur in geringsten Mengen vorhanden ist, die filtrirte Lösung deutlich gelb erscheint und durch Wasserstoffsuperoxyd vorübergehend blau wird.

Für die Verwendung des Aluminiumsulfates in der Färberei und Papierfabrikation ist ein Gehalt an freier Schwefelsäure schädlich. Zum

[1]) Chem. Z. **1890,** 736.

[2]) Die im Folgenden bei „Aluminiumsulfat", Aluminiumacetat", „Kali- und Ammoniak-Alaun" angegebenen Prüfungen lehnen sich — sofern nicht andere Quellen citirt sind — an den Artikel von Rasenack in Dammer's „Lexikon der Verfälschungen" (**1887,** S. 9 u. ff.).

[3]) Z. angew. Ch. **1891,** 512.

qualitativen Nachweis derselben[1]) genügt es, das getrocknete und fein zerriebene Präparat mit dem 10fachen Gewicht absoluten Alkohols zu behandeln. Die hierdurch ausgezogene freie Säure giebt sich durch starke Röthung von blauem Lackmuspapier zu erkennen. Für die quantitative Bestimmung der freien Säure ist das directe Extrahiren des Thonerdesulfates mit Alkohol (ohne vorheriges Auflösen in Wasser) nicht zulässig, weil man stets einen Verlust an freier Säure erleidet[2]).

B. Quantitative Bestimmungen. Hiervon ist die wichtigste die Bestimmung der freien Säure, welche man nach Beilstein und Grosset[3]) wie folgt ausführt. Man löst 1 g Aluminiumsulfat — bei säurearmen Präparaten oder in Fällen, in denen eine grössere Genauigkeit verlangt wird, nimmt man mehr, etwa 2 g — in 5 ccm Wasser, giesst 5 ccm einer kalt gesättigten, neutralen Lösung von schwefelsaurem Ammoniak hinzu, lässt $^1/_4$ Stunde lang unter häufigem Umrühren stehen und fällt dann mit 50 ccm Alkohol von 95 Proc. Man filtrirt, wäscht mit 50 ccm Alkohol von 95 Proc. nach, verdunstet das Filtrat im Wasserbade und titrirt den in Wasser gelösten Rückstand mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge unter Zusatz von Lackmus. Die Methode beruht darauf, dass man alle neutrale schwefelsaure Thonerde als Ammoniakalaun niederschlägt. Die gesammte freie Schwefelsäure bleibt in Lösung. Durch den Alkohol wird der Rest an Alaun ausgefällt und auch das schwefelsaure Ammoniak. Im Alkohol gelöst bleibt nur etwas schwefelsaures Ammoniak.

Diese Methode ist die genaueste, welche für den in Rede stehenden Zweck bekannt ist, und theilen die Verfasser folgende Beleganalysen mit:

Freie Schwefelsäure H_2SO_4 Proc.	
Gefunden	Berechnet
1,36	1,27
1,42	1,47
1,72	1,72
1,86	1,96
3,68	3,92
5,50	5,89.

[1]) Vergl. auch Egger (Z. anal. Ch. **1888**, 725) „über die Anwendbarkeit der Pettenkofer'schen Gallensäure-Reaction zum Nachweis freier Schwefelsäure in Aluminiumsulfat und Alaun" und die Methode von Jorissen, modificirt von Hager (Pharm. Centr. **1886**, 440) mittelst Essigsäure und Gurjunbalsam (blaue Färbung).

[2]) Vergl. Brentel, Jahresber. der chem. Technologie für **1887**, 581, und Beilstein u. Grosset in ihrer weiter unten citirten Abhandlung.

[3]) Mélanges physiques et chimiques tirés du bulletin de l'académie impériale des sciences de St. Pétersbourg **13**, 41; Z. anal. Ch. **1890**, 77. In dieser Abhandlung findet sich eine eingehende Kritik aller sonstiger zu demselben Zwecke vorgeschlagenen Methoden.

Die reineren Präparate sollen nicht mehr als 0,5 Proc. Alkalirückstand (Bestimmung siehe unter „Aluminiumacetat“) geben.

Ueber die Bestimmung der Thonerde nach M. Kretzschmar siehe unter 4. „Alaun“.

Chemisch rein hat Aluminiumsulfat die Zusammensetzung $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ und ist löslich in 2 Th. Wasser, während das rohe Präparat des Handels sich in 2—3 Th. Wasser löst.

3. Aluminiumacetat.

Ueber seine Herstellung vgl. S. 415 unten.

A. Qualitative Prüfungen.

a) Eisen } siehe bei „Alaun“.
b) Kupfer }

c) Blei. Man fällt die Lösung mit Schwefelsäure, filtrirt ab, löst den ausgewaschenen Niederschlag in verdünnter Natronlauge und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff.

d) Kalk. Mit Ammoniak gefällt und im Filtrate mit Ammoniumoxalat.

e) Sulfate. Eine geringe Trübung (überschüssigen Alaun anzeigend) ist nicht zu beanstanden.

f) Chlormetalle. Eine schwache Trübung mit Silberlösung gestattet. Ein grösserer Niederschlag deutet auf Chlorzink, Chlorammonium oder Chlornatrium.

g) Zink. Man scheidet mit verdünnter Schwefelsäure zunächst etwa vorhandenes Blei ab, versetzt das Filtrat mit Natronlauge bis zur Wiederauflösung des Niederschlages, filtrirt von etwa abgeschiedenem Eisenoxydhydrat ab und leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff.

h) Kali- und Natronsalze (siehe im direct Nachfolgenden).

B. Quantitative Prüfungen beschränken sich auf den Gehalt an Kali- und Natronsalzen. Man fällt mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, verdampft das Filtrat, verjagt im Rückstande die flüchtigen Ammoniaksalze und wägt den erhaltenen fixen Rückstand.

4. Kali- und Ammoniak-Alaun.

A. Qualitative Prüfungen.

a) Ammoniak (bei Prüfung von Kalialaun, resp. von „gemischtem Alaun“, siehe S. 417). Man versetzt mit gelöschtem Kalk und erwärmt schwach. (Bräunung von Curcumapapier, Ammoniakgeruch.)

b) Natronsalze (insbesondere Natriumsulfat). Leichtere Löslichkeit in Wasser (Kalialaun löst sich in 10 Th., Natronalaun schon in 2 Th. Wasser). Um geringe Mengen Natron nachzuweisen, macht man die Alaun-

lösung mit Kalilauge schwach alkalisch, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Kaliumantimoniat (weisse Fällung).

c) Freie Säure (vgl. auch S. 420). Man versetzt mit einigen Tropfen Blauholztinctur (S. 138 dieses Bandes). Neutrale Thonerdesalze geben eine tiefviolette Färbung, bei Gegenwart von freier Säure nimmt man einen schwach bräunlich-gelben Farbenton wahr.

d) Eisen (als Oxyd oder Oxydul vorhanden). Prüfung mit gelbem, resp. rothem Blutlaugensalz. (Siehe auch unter „B. Quantitative Bestimmungen", die colorimetrische Bestimmung sehr kleiner Eisenmengen.)

e) Kupfer. Man versetzt die Alaunlösung mit überschüssigem Ammoniak und filtrirt: blaue Färbung. Diese blaue Färbung, mit Salzsäure schwach sauer gemacht, giebt mit Ferrocyankalium einen rothbraunen Niederschlag. Oder man stellt eine blanke Stricknadel in eine concentrirte Lösung des Alauns (rother Ueberzug derselben).

f) Blei. Man versetzt die Alaunlösung mit überschüssigem Ammoniak, filtrirt vom etwa ausgeschiedenen Eisenoxydhydrat ab, versetzt die Flüssigkeit, falls sie blau ist, mit reinem Cyankalium, bis sie farblos wird und leitet Schwefelwasserstoff ein.

B. Quantitative Prüfungen.

a) Freie Säure (vgl. auch S. 420). Zur Lösung von 10 g Alaun in Wasser giebt man 0,5 ccm Blauholztinctur (S. 138), erwärmt auf 50° und lässt tropfenweise N.-Natron zufliessen, bis die bräunlich-gelbe Farbe der Flüssigkeit deutlich und constant violett geworden ist. Ist eine nennenswerthe Menge von Eisen vorhanden, so muss dasselbe, da es für sich mit Blauholztinctur eine dunkle Lösung giebt, durch Zusatz von Ferrocyankaliumlösung (bis die Blaufärbung nicht mehr an Intensität zunimmt) abgeschieden und der abgesetzte Niederschlag durch Filtration entfernt werden.

b) Eisen. Handelt es sich um die Bestimmung einigermaassen grösserer Mengen, so werden 10 g Alaun in verdünnter überschüssiger Schwefelsäure gelöst, worauf man die event. mit Wasser verdünnte Lösung reducirt und mit Chamäleonlösung (S. 388) titrirt.

Im Alaun und Aluminiumsulfat kommen häufig nur sehr geringe Spuren von Eisen (0,001 Proc.) vor. Zur Bestimmung dieser äusserst geringen Mengen hat Tatlock[1]) eine colorimetrische Bestimmung mittelst Rhodanammoniums angegeben, indem er zur wesentlichen Verschärfung der an und für sich schon so empfindlichen Reaction die Rothfärbung durch Ausschütteln in eine ätherische Lösung überführt.

Man bereitet sich zunächst eine Lösung von bekanntem Eisenoxyd-

[1]) Journal of the society of chemical industry **6**, 276 u. 352; Z. anal. Ch. **1889**, 700.

gehalt durch Auflösen von 8,606 g Eisenalaun in 1000 ccm Wasser. Eine Lösung von dieser Concentration, im Liter 1 g Eisen enthaltend, bleibt Wochen lang klar, eine verdünntere dagegen nicht. Zu den Vergleichszwecken muss man sich daher in jedem Fall 1 ccm der obigen Lösung auf 100 ccm verdünnen.

In eine Proberöhre von etwa 30 ccm Inhalt, welche die Marken $7^1/_2$, 10 und 20 ccm trägt, bringt man weiter 1 g der zu untersuchenden, fein gepulverten Substanz, fügt 1 ccm eisenfreie Normal-Schwefelsäure zu, füllt bis zur untersten Marke mit Wasser auf und löst die Substanz unter gelindem Erwärmen. Nach dem Abkühlen giebt man 0,200 g eisenfreies Schwefelcyanammonium und wieder Wasser zu, so dass das Gesammtvolumen nunmehr 10 ccm beträgt.

In eine zweite, ähnliche Proberöhre bringt man 1 ccm der verdünnten Eisenoxydlösung und setzt genau dieselbe Menge Schwefelsäure, Schwefelcyanammonium und Wasser zu wie zuvor.

Man füllt nun beide Proberöhren bis zur Marke 20 ccm mit Aether auf, verstopft, schüttelt tüchtig um, vergleicht die Intensität der Färbung und macht eventuell weitere Versuche mit grösseren oder kleineren Mengen der Eisenoxydlösung.

Soll die Genauigkeit sehr gesteigert werden, so trennt man zum Zweck des Vergleichs den Aether von der Flüssigkeit und schüttelt mit einem zweiten, in beiden Fällen gleichen Volumen Aether aus.

Bei Ausführung der Operationen ist directes Sonnenlicht zu meiden; ferner sind Oxydationsmittel, vor Allem Wasserstoffsuperoxyd, zu umgehen. In letzterer Hinsicht hat der Verfasser gefunden, dass bei der geschilderten Art der Ausführung, unter Anwendung von 0,001 g Eisen in Form von Eisenoxydul, sich die Oxydation ohne weiteres Hülfsmittel vollzieht.

c) Bestimmung der Thonerde im Betriebe.

α) Gewichtsanalyse. Nach M. Kretzschmar[1]) verfährt man wie folgt. Man löst 10 g des zu prüfenden Alaunes in Wasser, füllt zu 500 ccm auf, versetzt 50 ccm dieser Lösung (= 1 g Substanz) mit phosphorsaurem Natron im Ueberschusse und etwas essigsaurem Natron und löst den Niederschlag in verdünnter Salzsäure. Man erhitzt zum Sieden, setzt eine concentrirte Lösung von Natriumthiosulfat in grossem Ueberschusse hinzu und kocht, bis der Niederschlag nach dem Herunternehmen vom Drahtnetz sich sofort klar absetzt; ein längeres Kochen ist zu vermeiden. Man filtrirt, wäscht heiss aus, trocknet, glüht, zuletzt bei gutem Luftzutritt. Das Gewicht des Aluminiumphosphats mit 0,4204 multiplicirt, ergiebt die Thonerde. Der Zusatz des Natriumthiosulfats hat nicht den Zweck, etwa vorhandenes Eisenoxyd zu reduciren, sondern den, einen Niederschlag zu

[1]) Chem. Z. **1890,** 1223.

erhalten, der sich gut filtriren und auswaschen lässt. Der Wägungsfehler wird durch den niedrigen Factor sehr heruntergedrückt, die Bestimmung ist sehr genau.

β) Maassanalytische Bestimmung. Wenn die Bestimmung der Thonerde in technischen Thonerdesalzen auch durchaus keine Schwierigkeiten bietet, so ist sie doch immerhin ziemlich zeitraubend, und es ist sehr erwünscht, das zeitraubende Abfiltriren und Wägen der resultirenden Thonerdeniederschläge durch maassanalytische Bestimmung zu ersetzen. — Wird eine Thonerdelösung in eine essigsaure verwandelt und die Thonerde durch überschüssigen Zusatz von Natriumphosphat gefällt, so kann man die überschüssige Phosphorsäure, die nicht an Thonerde gebunden ist, unbekümmert um den Niederschlag durch Titriren mit Uran bestimmen, resp. aus der Differenz der angewandten und der noch in Lösung befindlichen Phosphorsäure die Thonerde berechnen. Diese Methode wird aus den verschiedensten Gründen wohl kaum noch in der Technik angewandt. Zunächst tritt die Ferrocyanuranreaction gewöhnlich hierbei etwas früher ein, als sämmtliche Phosphorsäure gefällt ist, die Resultate werden daher unsicher. Die Bestimmung erfordert eine grössere Anzahl Urantitrirungen- wodurch die Arbeitsersparniss fast illusorisch wird; der Thonerdeniederschlag ist in Ammonsalzen nicht unmerklich löslich.

Man erhält jedoch nach M. Kretzschmar (l. c.) sehr zufriedenstellende Resultate durch Einhaltung folgender Bedingungen: Vermeidung jeder Ammonverbindung in der zu titrirenden Flüssigkeit, Zusatz des Natriumphosphates sofort im Ueberschuss und in der Kälte, genaue Titerstellung nach einem analysirten Thonerdesalz. Die sehr bequeme Stellung des Titers der Uranlösung nach einem Calciumphosphat (eisenfreiem Superphosphat) ist bei dieser Methode ganz zu verwerfen.

Die Darstellung der Uranlösung geschieht in gewöhnlicher Weise durch Auflösen von Uranacetat (nicht Nitrat), 175 g pro 5 l. Man stellt den Titer nach Natriumammonphosphat, von dessen absoluter Reinheit man sich vorher durch quantitative Analyse überzeugt hat (14,718 g Phosphorsalz zu 1 l), und verdünnt die Uranlösung so, dass 1 ccm ungefähr 0,004 g P_2O_5 entspricht.

10 g eines eisenfreien reinen Kalialauns werden in Wasser gelöst, die Lösung durch Natriumacetat und etwas Essigsäure in eine essigsaure verwandelt und zu 500 ccm aufgefüllt. 50 ccm der Lösung werden mit 10 ccm der üblichen Natriumacetatlösung und mit Natronphosphatlösung (Na_2HPO_4), deren Gehalt durch die titrirte Uranlösung vorher festgestellt wurde, im Ueberschusse versetzt, die Lösung zum Sieden erhitzt und mit Uran titrirt. (Man titrirt die überschüssige Phosphorsäure so oft, dass man zuletzt nur noch wenige Zehntel-ccm zur Erreichung des Endpunktes zuzusetzen hat.) Die Anzahl der verbrauchten ccm wird vorläufig notirt. Da selbst die

kleinsten und gut ausgebildeten Krystalle des Alaunes includirtes Wasser enthalten, so ist eine gewichtsanalytische Thonerdebestimmung im Alaun nöthig. Dieselbe wird in oben angegebener Weise ausgeführt.

Berechnet man nun einerseits den Thonerdegehalt nach der Gewichtsanalyse und den nach dem Vorhergehenden durch Maassanalyse gefundenen, so dürfen die Resultate nicht über 0,15 Proc. differiren. Man erreicht dies immer, wenn man bei der Titerstellung des Urans mit Natriumammonphosphat dieselben Volumenverhältnisse (60—70 ccm Flüssigkeit) einhält, wie bei der Titrirung des Alaunes. Als maassgebende Zahl für den Titer des Urans nimmt man nun die durch die gewichtsanalytische Thonerdebestimmung gefundene Thonerdemenge an, und corrigirt dem entsprechend den Urantiter.

Um bei der Anwendung der Methode die Urantitrirung zu vereinfachen, d. h. die lästigen wiederholten Titrirungen zu vermeiden, titrirt man einfach das zu untersuchende technische Thonerdesalz unter Zusatz von sehr wenig Methylorange bis zum Verschwinden des Rosa, sobald ein solches überhaupt eintritt, mit Kalilauge, setzt dann Phenolphtaleïn hinzu und titrirt bis zum Eintritt der violetten Färbung. Rechnet man den Kalititer ein für allemal auf Thonerde um, so erfährt man den ungefähren Gehalt an Thonerde, indem man die für die Titrirung mit Methylorange (Säurebestimmung) verbrauchte Anzahl von ccm von der gesammten gebrauchten Kalimenge abzieht. Man weiss daher bis auf ca. 2 ccm genau, wie viel man ccm Uran bei der Phosphorsäuretitrirung zuzusetzen hat, und braucht somit bei einiger Uebung nur eine Titrirung auszuführen. Da eine Säurebestimmung bei den meisten Thonerdesalzen so wie so auszuführen ist, so bedeutet diese vorbereitende Thonerdebestimmung kaum eine grössere Arbeit; man titrirt einfach weiter.

Für die Praxis ergeben sich durch die Umstände geboten nur wenige und geringe Abweichungen. Die Lösung des Ammonalaunes wird durch Erhitzen mit wenigen Stückchen Natronhydrat vom Ammon bis auf einen geringen unschädlichen Rest befreit etc. — Nehmen wir als Beispiel eine sehr unreine, also eisenhaltige schwefelsaure Thonerde. 5 g derselben werden zu 0,5 l gelöst, in 50 ccm die Säure mit Kalilauge und Methylorange und durch weiteres Titriren unter Anwendung von Phenolphtaleïn die ungefähre Thonerdemenge ermittelt. Andere 50 ccm werden mit einigen Tropfen Bromsalzsäure gekocht. Man verwandelt nach dem Erkalten die Lösung in eine essigsaure, setzt Natriumphosphatlösung zu und bestimmt, da man nach oben den ungefähren Thonerdegehalt kennt, die Thonerde durch eine einzige Titrirung. Der Eisengehalt wird durch Behandlung weiterer 50 ccm mit Zink und verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat ermittelt (S. 422) und, wenn eine Bestimmung des Eisenoxyduls geboten erscheint, dasselbe in 50 ccm der ursprünglichen Lösung mit Kalium-

permanganat titrirt. Die äquivalente Menge Thonerde des gefundenen Eisenoxyds von der durch die Urantitrirung gefundenen Thonerde abgezogen, ergiebt den Gehalt an Thonerde. Lösungen von Thonerdesulfit verwandelt man vortheilhaft durch etwas Brom unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln in Sulfatlösungen.

Es sei hier anhangsweise noch eine von Heidenhain[1]) vorgeschlagene Bestimmung der Gesammtacidität in Thonerdesalzen erwähnt. Genannter Chemiker fand, dass die Thonerde bei Gegenwart von viel Tartrat, in relativ kalten Lösungen und bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator nahezu indifferent ist. Seine Methode ist folgende: Das Thonerdesalz wird in Wasser gelöst, dann auf 1 Th. Al_2O_3 die 100 bis 200fache Menge Kaliumnatriumtartrat und nach Zusatz von etwas Phenolphtaleïnlösung so viel einer titrirten Lauge hinzugefügt, dass noch ein Theil der Säure ungesättigt bleibt. Dann wird gekocht, um etwa vorhandene Kohlensäure zu entfernen, gekühlt und die Titration zu Ende geführt. Der Umschlag ist nicht ganz scharf, jedoch genügend deutlich, um keine grössere Unsicherheit als über 1—2 Zehntelprocent des verbrauchten Volumens der Lauge zuzulassen.

[1]) Pharm. Rundschau **1890,** 189 (nach Chem. Z. Rep.).

VI. Chlorkalk.

Von

Dr. Böckmann.

A. Allgemeines über neuere Verfahren zur Gewinnung von Salzsäure und Chlor[1]).

Selbstverständlich kann es sich nicht im Entferntesten darum handeln, die zahllosen, über diesen technisch so unendlich wichtigen Gegenstand veröffentlichten Patente und Abhandlungen hier zu besprechen oder auch nur zu citiren. Es sei dieserhalb auf die zehn letzten Jahrgänge von Wagner-Fischer's Jahresbericht oder von Biedermann's „Technisch-chemischem Jahrbuch", sowie speciell auf die kleine Monographie von Kosmann „die Darstellung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus Chlormagnesium" (Berlin 1891. L. Simion) und auf die ebenfalls eine allgemeine Uebersicht gewährende Abhandlung von Eschelmann in Chem. Ind. 12, 2 verwiesen. Hier seien nur einige wenige technisch wichtige Verfahren kurz beschrieben.

1. Zur Gewinnung von trockenem Chlorwasserstoff (und Chlor) aus flüssiger Salzsäure lässt die Chemische Fabrik „Rhenania" zu Stolberg bei Aachen nach einem ihr patentirten Verfahren[2]) 550 kg Schwefelsäure von 60° Bé. mit 100 kg flüssiger Salzsäure von 20° Bé. durch 10 Cylinder (aus Blei mit Ausfüllung mit Ziegelsteinen) von 1,4 m Höhe und 0,75 m Durchmesser fliessen. In den ersten Apparaten ist die Gasentwicklung eine lebhafte, während in die darauf folgenden Luft eingeblasen wird. Die Salzsäure wird soweit abgetrieben, dass die abfliessende, auf 55° Bé. verdünnte Schwefelsäure nur 0,04 Proc. H Cl. enthält. Die so von Chlorwasserstoff befreite Schwefelsäure kann in bleiernen Apparaten eingedampft und von Neuem benutzt werden. Dieses Verfahren wurde nach Hasenclever neuerdings in England, Frankreich und Belgien eingeführt.

---

[1]) Aus leicht begreiflicher Rücksicht auf seine Stellung musste sich Verf. im vorliegenden Abschnitte strenge auf Literatur-Citate beschränken.

[2]) D.R.P. 48280; Chem. Z. **1889,** 1266 und Chem. Z. Rep. **1891,** 179.

Ernest Solvay[1]) verwendet concentrirte Chlorcalciumlösungen als Absorptionsmittel für Salzsäuregas neben Wasserdampf, von welchen Verbindungen ersteres bei späterem Erhitzen abgegeben wird. Derselbe Erfinder[2]) liess sich einen mit verschiedenen mechanischen Vorrichtungen zur Vertheilung und Circulation der Flüssigkeiten versehenen Apparat patentiren, welcher die Entwicklung des Chlorwasserstoffes combinirt mit der Wiederconcentration des Entwässerungsmittels (Chlorcalciumlauge oder Schwefelsäure).

2. Der Deacon-Hurter-Process und

3. Der Weldon-Process (Regeneration der Manganlaugen) finden sich S. 453 und S. 449 beschrieben.

4. Die Patente von Ernest Solvay[3]) zur Gewinnung von Chlor und Salzsäure aus Chlorcalcium und Chlormagnesium sowie zur Verwerthung der dabei entstehenden Nebenproducte sind von weittragendstem Einfluss auf die Frage der Wiedergewinnung des Chlors aus den Chlorcalciumlaugen der Ammoniaksoda-Fabriken und den Chlormagnesiumlaugen der Stassfurter Kali-Industrie gewesen, indem diese Bestrebungen Solvay's, wie Kosmann[4]) betont, den Ausgangspunkt des praktischen Vorgehens für die Wiedergewinnung des Chlors bilden. Wir beschränken uns hier darauf, Solvay's erstes Patent (No. 1185) mitzutheilen, welches nach Kosmann (l. c.) „bereits den ganzen Plan des Verfahrens enthält, der durch die späteren Erfindungen nur ergänzt und durch Angabe der Oefen, in welchen die Behandlung des zu zersetzenden Productes vorgenommen werden soll, vervollständigt wird".

„Zur Gewinnung von Chlor wird das Chlorcalcium mit Kieselerde (Sand), Thonerde oder Thon zu einem feuchten Teige angemacht oder in der Hitze erweicht, so dass die in Briquets zusammengeballte Masse in gemauerten oder gusseisernen Thürmen, welche von aussen erhitzt werden, unter Durchströmen von kalter oder erhitzter Luft zersetzt werden kann.

„Zur Gewinnung von Salzsäure wird der Sand durch Thonerde oder Thonerdesilicat (Thon), die durchströmende heisse Luft durch Wasserdampf ersetzt, im Uebrigen ist die Behandlung der Chlorcalciummasse dieselbe. Die Thonerde, bezw. das Silicat verhält sich unter dem Einflusse der Hitze und des Wasserdampfes wie eine Säure dem Chlorcalcium gegenüber, in Folge dessen sich Salzsäure unter Bildung eines Kalkaluminates entwickelt.

„Die Rückstände der Kalksilicate oder -aluminate werden in dreierlei Weise behandelt bezw. verwerthet:

---

[1]) D.R.P. 14432.

[2]) D.R.P. 54730.

[3]) D.R.P. 1185, 13528, 14432, 29846, 31219, 32331, 34404, 34690 u. 44865.

[4]) „Die Darstellung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus Chlormagnesium." Berlin, L. Simion, 1891, S. 9.

1. Es wird aus denselben durch Anfeuchten und durch Einwirkung von Chlor Chlorkalk dargestellt;

2. sie werden durch Behandlung mit Salzsäure wieder in Chlorcalcium übergeführt, welches getrocknet und zur Gewinnung von Salzsäure nach dem oben angegebenen Verfahren behandelt wird; zu dieser Arbeit kann entweder bleibend dieselbe Mischung von Chlorcalcium mit Thon verwendet werden, oder es kann zur Darstellung reiner Kieselerde und Thonerde aus dem getrockneten, mit Salzsäure behandelten Rückstande das Chlorcalcium durch Auslaugen von der zurückbleibenden Kieselerde, bezw. Thonerde getrennt werden, worauf das Chlorcalcium mit frischer Kieselerde oder Thonerdesilicat versetzt wird;

3. werden die Kalksilicate oder -aluminate anstatt des Kalkhydrats verwendet, um das Chlorammonium behufs Wiedergewinnung von Ammoniak zu zerlegen.“ (Kosmann, l. c. S. 10.)

Im bereits citirten Patente No. 44865 hat Solvay sein Verfahren aus Patent No. 1185 auf die Behandlung von Carnallit oder Kainit übertragen. „Carnallit oder Kainit für sich oder im Gemenge werden mit rohem oder gebranntem Thon (oder Thonerdesilicaten) oder mit Magnesia durch feines Zusammenmahlen innig vermischt und unter einem kräftigen Vacuum zwischen 100—200° entwässert. Die trockene Masse wird mit einer geringsten Menge Wasser angefeuchtet, zu Stücken geformt und in der Wärme der Wirkung eines trockenen Luft- bezw. Sauerstoffstromes oder von Wasserdampf ausgesetzt, um Chlor bezw. Salzsäure zu erhalten. Zur Erhitzung dienen die in den Patenten No. 13528, 34404 und 34690 angegebenen Apparate.“ (Kosmann, l. c. S. 13.)

5. Der Weldon-Pechiney-Process[1]) ist in Salindres und neuerdings auch bei Albright und Wilson in Oldbury eingeführt. Hasenclever bezeichnet in seinem S. 379 erwähnten „Rückblick auf die Sodafabrikation im Jahre 1890“ die Durchführung des chemischen Processes der Zersetzung von Chlormagnesium in den in Salindres vorzüglich functionirenden mechanischen Apparaten als eine Leistung allerersten Ranges, hebt aber die der weiteren Verbreitung dieses interessanten Verfahrens momentan noch gegenüberstehenden hohen Anlagekosten neben den noch hohen Kohlenpreisen hervor. In Stassfurt ständen die 200000 t Chlormagnesiumlaugen der dortigen Kali-Industrie, welche jetzt ungenützt fortfliessen, zur Verfügung. Und es besteht kein Zweifel, dass mit der Centralisirung der

[1]) Ausführliche Beschreibung des Verfahrens von Prof. Dewar in J. Soc. Chem. Ind. **6**, 775 u. **7**, 10; Engin. a. Min. Journ. **1887**, Bd. 44, S. 467; Chem. Z. **1887**, 1569. Ferner eingehender Bericht von Dr. Grüneberg auf Grund eigener Anschauung in Salindres in Chem. Ind. **1888**, 99; Chem. Z. Rep. **1888**, 80. Wir folgen hier einer Schilderung des Processes auf Grundlage des Dewar'schen Vortrages in Biedermann's technisch-chemischem Jahrbuch **1890**, 89.

auf dem Weldon-Pechiney-Process basirten Chlorkalk- und Kaliumchlorat-Industrie um Stassfurt die Concurrenz des englischen Chlorkalkes lahm gelegt wäre.

Das Weldon-Pechiney-Verfahren, wie es zur Zeit in Salindres ausgeführt wird, zerfällt in folgende fünf Operationen[1]):

1. Auflösen von Magnesia in Salzsäure;
2. Herstellung von Magnesiumoxychlorid;
3. Zerkleinerung und Sortirung des Oxychlorids;
4. Trocknen des Oxychlorids;
5. Zersetzung des trocknen Oxychlorids.

Das Lösen der Magnesia findet in mit Rührwerk versehenen Steintrögen unter bedeutender Temperaturerhöhung statt. Man wendet einen geringen Ueberschuss von Magnesia an, um Eisen und Thonerde auszufällen. Bei Verwendung von Stassfurter Endlauge würde diese Operation wegfallen. Man dampft die klare Lauge ein, bis sie der Zusammensetzung $MgCl_2 + 6H_2O$ entspricht, d. h. etwa 50 Proc. $MgCl_2$ enthält. Diese wird dann zur Bildung des Oxychlorids mit 1,3 Mol. MgO versetzt. Dies geschieht in einer auf Rollen drehbaren Eisenpfanne. Die Magnesia wird durch ein Becherwerk in die in der Pfanne befindliche Chlormagnesiumlauge eingetragen. Die Reaction vollzieht sich rasch unter Wärmeentwicklung. Man erhält das Oxychlorid in steinharten, faustgrossen Stücken von der Zusammensetzung:

$MgCl_2$	35·00 Proc.	= 26·16 Proc. Cl.
MgO	19·84	-
H_2O	41·16	-
Unreinigkeiten	4·00	-
	100·00 Proc.	

Das Oxychlorid wird nun in einer Walzenmühle zu entsprechenden Stücken zerkleinert und gesiebt. Was durch ein Drahtsieb von 5 mm Maschenweite geht, etwa 20 Proc., wird wieder in Salzsäure gelöst oder der Chlormagnesiumlauge zugesetzt.

[1]) Es mag vielleicht nicht ganz überflüssig sein, zu rechtfertigen, wesshalb hier und an verschiedenen anderen Stellen der „Untersuchungs-Methoden" technischen Details grösserer Raum gestattet wurde. Es war dies besonders bei solchen Processen nöthig, die voraussichtlich bald eine mehr oder weniger grosse technische Zukunft haben, die aber beim Niederschreiben dieser Zeilen noch zu wenig in ihrer analytischen Betriebscontrole entwickelt resp. bekannt gegeben sind, um letzterer an und für sich einen Platz einräumen zu können. Die hinlänglich genaue Kenntniss der technischen Details derartiger neuer Verfahren auf Grund unserer eingehenden Beschreibungen wird dann dem Chemiker die selbständige Ausarbeitung einer Betriebscontrole bei Neueinführung des Processes in seiner Fabrik erleichtern.

Das Trocknen des Oxychlorids geschieht bei 260—300°. Bei dieser Temperatur entweicht viel Wasser, aber nur wenig Salzsäure. Man benutzt einen gemauerten Heizkanal von 1 qm Querschnitt, durch welchen Regeneratorgase ziehen, während in entgegengesetzter Richtung kleine eiserne Wagen, welche in 7 Schichten das Material in einer Dicke von 5—6 cm enthalten, hindurchgehen. Durch Anwendung je einer Vorkammer und doppelter Thüren an den beiden Enden des Kanals ist Vorsorge getroffen, dass beim Einschieben eines neuen Waggons der Eintritt der äusseren Luft verhindert wird.

Beim Trocknen verliert das Oxychlorid 60—65 Proc. des vorhandenen Wassers und 5—8 Proc. Chlor in Form vorhandener Salzsäure. 100 Th. feuchtes Oxychlorid mit 26,16 Proc. Cl liefern 73,56 trockenes Oxychlorid von der Zusammensetzung:

$MgCl_2$	44·55 Proc.	= 33·30 Proc. Cl.
MgO	28·36	-
H_2O	21·62	-
Verunreinigungen	5·47	-
	100·00 Proc.	

Da das Oxychlorid ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so kann die Zersetzung desselben nicht in Masse in geschlossenen Retorten vorgenommen werden. Die Erhitzung erfolgt durch die strahlende Wärme des Pechiney'schen Zersetzungsofens[1]), dessen Wände vorher zum Glühen erhitzt worden sind. Pechiney arbeitet eben bei etwa 1000°, hofft aber, durch Steigerung der Glut noch bessere Resultate zu erzielen.

Aus dem Zersetzungsofen treten die Gase zur Abscheidung der Salzsäure durch Pechiney'schen Glaskühler[2]), dann durch mehrere Sandsteingefässe und einen Koksthurm. Die Salzsäure wird dabei vollständig beseitigt; man erhält sie in einer durchschnittlichen Concentration von 12° B. Da zuerst fast nur reines Wasser und später erst Chlorwasserstoff entwickelt wird, so könnte man leicht eine stärkere Säure erhalten. Die Gase gelangen dann in einen Aspirator, der aus zwei in Chlorcalciumlösung sich abwechselnd auf und nieder bewegenden Glocken besteht, und werden von diesem Apparat in Kalkmilch gepresst. Das Chlor wird in Salindres nur zur Darstellung von Kaliumchlorat benutzt, aber die Fabrikation von Chlorkalk würde gar keine Schwierigkeiten darbieten. Der Chlorgehalt der Gase beträgt durchschnittlich 4 Proc., im Maximum 7—8 Proc.

---

[1]) D.R.P. 30841; Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch **1886** (7. Jahrg.), S. 206.

[2]) D.R.P. 34397; Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch **1887** (8. Jahrg.), S. 457.

Aus 100 Th. in Arbeit genommenen Chlors (als Oxychlorid) entstehen

Freies Cl		40,14 Proc.	
Cl, welches in den Process zurückkehrt	in den Rückständen . .	13,30	48,59 -
	als H Cl condensirt . .	35,29	
Cl-Verlust	beim Trocknen	6,27	11,27 -
	bei den anderen Operationen . .	5,00	

Die Anlage in Salindres besteht aus 2 Zersetzungsöfen mit je 9 Kammern und einem beweglichen Regeneratorbrenner. Die Anlage sollte täglich in 3 Operationen 1000 kg Cl liefern; es werden zur Zeit aber nur in 2 Operationen 720 bis 760 kg Cl erzeugt. Die Kosten für diese Menge betragen etwa 150,66 Frcs.; 1000 kg Chlor würden demnach 209,2 Frcs. kosten. Mit einem neuen Apparat für 6000 kg täglich wird man indessen 1000 kg Cl für 118 Frcs. herstellen können. In England werden wegen der billigen Kohlen die Kosten sich auf 94 Frcs. reduciren. Ebenso hoch belaufen sich in England die Kosten für das nach dem Weldon-Verfahren (S. 449) dargestellte Chlor. Allein hier werden nur 33, bei dem neuen Verfahren 78—80 Proc. der angewendeten Salzsäure in Chlor übergeführt. Beim alten Weldon-Verfahren gebraucht man für 1 t Chlor (94 Frcs.) $3^1/_3$ t Salzsäuregas (233 Frcs.), beim Weldon-Pechiney-Verfahren für 1 t Chlor (94 Frcs.) $1^1/_3$ t Salzsäuregas (90 Frcs.), so dass bei diesem eine Ersparniss von etwa 142 Frcs. resultirt.

Die ganze Anlage wird nach dem schon erwähnten Berichte von Grüneberg durch Ansaugung betrieben. Da der Sauger hinter der Anlage zur Fabrikation des Kaliumchlorats liegt, so riecht man an keiner Stelle Chlor. Die aus dem Zersetzer kommenden Gase zeigen nach 1 Stunde 8—9 Proc. Cl, nach 5 Stunden nur 1 Proc. Cl. (Beim Deacon-Hurter-Process — siehe S. 453 — haben die Gase durchschnittlich 8—10 Proc. Cl.) Durch Erhitzen der Retorten auf starke Weissglut hofft Pechiney bessere Resultate zu erzielen. Die nach der Gasentwickelung aus den Heizkammern entfernte glühende Magnesia wird künstlich gekühlt und dann ausgesiebt, wobei etwa 7 Proc. Stücke mit 14 Proc. Chlor resultiren, während das übrige Mehl 3 Proc. Chlor enthält. Die chlorreichen Stücke gehen wieder in die Zersetzungskammern, die feineren Massen werden als Material für basische Ziegel, für Cement u. dgl. benutzt. In Bezug auf die Kostenberechnung giebt Grüneberg ähnliche Zahlen wie oben Dewar und sagt, dass, wenn beim Ammoniaksodaprocess die Chlorammoniumlaugen mit Magnesia gefällt und das Chlormagnesium nach dem neuen Verfahren verarbeitet würde, 1000 kg Chlor nur auf 62 Frcs. zu stehen kommen würden. Es ist indessen nach Grüneberg fraglich, ob die bei dem Verfahren erhaltene Magnesia genügend schnell und energisch auf das Chlorammonium einzuwirken vermag.

Das im Verlaufe der fortschreitenden Entwässerung des Chlor-

magnesiums ($Mg Cl_2 . 6 H_2 O$) sich bildende Oxychlorid ist als ein Teroxyhydrochlorid aufzufassen:

$$Mg Cl_2 + 2 H_2 O$$
$$2 Mg O + Mg (OH)_2.$$

In dieser (den Kupfermineralien Atakamit und Brochantit entsprechenden) Zusammensetzung ist 1 Mol. $H_2 O$ des ursprünglichen Hydrats $Mg Cl_2 . 6 H_2 O$ verdampft, 2 Mol. $H_2 O$ sind durch 2 Mol. $Mg O$ ersetzt und enthält das Oxychlorid 20,07 Proc. Wasser. Von dem ursprünglichen Hydrat $Mg Cl_2 . 6 H_2 O$ werden mithin 4 Mol. erfordert, um Teroxyhydrochlorid zu erzeugen. Aber auch schon das wasserhaltige Chlormagnesium ($Mg Cl_2 + 6 H_2 O$) ist nach Kosmann[1]) ein Oxychlorid von der Formel:

$$H_4 Mg (OH)_6 (HCl)_2 = Mg Cl_2 + 6 H_2 O.$$

Bei solcher Stellung der gewässerten Moleküle ist es erklärlich, dass mit der in Folge Wärmezufuhr vor sich gehenden Entwässerung Chlorwasserstoffsäure als solche aus ihrer Verbindung bei verhältnissmässig niederer Temperatur entweichen kann.

Solvay[2]) geht bei der Darstellung von Chlor aus Chlormagnesium nicht vom Magnesiumoxychlorid, sondern vom wasserfreien Magnesiumchlorid aus, was den Vortheil bietet, dass der Zusatz von Magnesia, der nur zur Festigung der Masse dient, entbehrlich wird und dass das Chlorid nicht wie das Oxychlorid während der Zersetzung in pulverförmigen Zustand übergeht. Solvay erhitzt das Hydrat $Mg Cl_2 + 6 H_2 O$ im Luftstrom bis gegen 120°, wobei bis 80 Proc. wasserfreies Salz entstehen kann, ohne dass Schmelzung eintritt oder Salzsäure entweicht. In diesem Zustande kann das Salz weit stärker erhitzt werden, ohne dass es schmilzt, so dass fast sämmtliches Wasser fortgeht. Um nun die erste Phase der Entwässerung sicher ausführen zu können, wird die heisse, aus $Mg Cl_2 + 6 H_2 O$ bestehende Chlormagnesiumlösung mit etwa 50 Proc. wasserfreiem Chlormagnesium, aus einer früheren Operation herrührend, vermischt. Man erhält so eine feste Masse, die zu Stücken zerbrochen wird und in einem continuirlichen Apparat auf 300 bis 400° erhitzt werden kann, ohne Schmelzung zu erfahren. Bei dieser Temperatur wird getrocknete Luft durch die Masse geleitet, um dieser sämmtliches Wasser zu entziehen. Der heisse Luftstrom circulirt, nach dem Passiren eines Trockenmittels tritt er wieder in den Ofen.

Das wasserfreie Chlormagnesium wird dann bis zum Schmelzen erhitzt und nun mit überhitzter Luft behandelt, was in verschiedener Weise, z. B.

---

[1]) Chem. Z. **1886,** No. 37, sowie in Kosmann's Broschüre „Die Darstellung von Chlor und Chlorwasserstoffsäure aus Chlormagnesium". Berlin, L. Simion **1891,** S. 36.

[2]) D.R.P. 51084; Engl. P. 4417/1889. Biedermann's techn.-chem. Jahrb. **1891,** 83.

in einer Art Bessemerbirne, ausgeführt werden kann. Die Spaltung in Magnesia und Chlor tritt augenblicklich ein. Der aus dem Reactionsgefäss austretende Gasstrom enthält 15 bis 20 Proc. Chlorgas, welcher Gehalt während der ganzen Operation constant bleibt[1]).

6. Das sinnreiche Verfahren von de Wilde und Reychler[2]), welches sich voraussichtlich allgemeineren Eingang in die chemische Grossindustrie verschaffen wird, wird in der Papierfabrik von de Naeyer e Co. in Willbrock bei Antwerpen bereits praktisch erprobt. Nahezu äquivalente Mengen von Manganchlorür, Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat werden in ihrem Krystallisationswasser zusammengeschmolzen, getrocknet und im Muffelofen an der Luft auf Rothglut erhitzt. Die rückständige schwarze Masse besteht aus einem fast chlorfreien Gemenge von Magnesiumsulfat und Magnesiamanganit ($Mn_3 Mg_3 O_8$). Dieses Gemenge von ausgezeichnet fester poröser Beschaffenheit kommt, in nussgrosse Stücke zerschlagen, in einen mit Eisenblech umgebenen thönernen Cylinder. Dieser kann mittelst directer oder auch mittelst Regenerativfeuerung auf die erwünschte Temperatur gebracht werden und steht oben mit zwei eisernen Röhrensystemen in Verbindung, von denen das eine, welches das Salzsäuregas zuführt, in einem besonderen Ofen erwärmt wird, das andere, welches zum Erhitzen der Luft dient, im Innern des Ofens aufgestellt ist, durch welchen der Reactionscylinder selbst auf die erwünschte Temperatur gebracht wird. Eine dritte Oeffnung am entgegengesetzten Ende des Cylinders trägt eine Röhre, durch welche die chlorführenden Gase aus dem Apparate entweichen. Alle diejenigen Apparate, welche in der Hochofenindustrie zum Erhitzen der Luft dienen, können hier ebenfalls zum Vorwärmen der dem Reactionscylinder zustreichenden Gase benutzt werden.

Das Verfahren besteht nun darin, dass man das Gemenge von Magnesiumsulfat und Magnesiamanganit, welches sich im Cylinder befindet, bei hoher Temperatur der abwechselnden oder gleichzeitigen Einwirkung von Salzsäure und Luft (bezw. concentrirterem Sauerstoff) unterwirft. Das concentrirte Salzsäuregas wirkt am besten zwischen 425 und 450°, wobei folgende Zersetzung eintritt:

$$3\,Mg\,SO_4 + Mg_3\,Mn_3\,O_8 + 16\,HCl =$$
$$3\,Mg\,SO_4 + 3\,Mg\,Cl_2 + 3\,Mn\,Cl_2 + 8\,H_2\,O + 2\,Cl_2.$$

Man erhält also dem Gewichte nach 25 Proc. des im Chlorwasserstoff enthaltenen Chlors als solches. Das entweichende Gas besteht aus Salzsäure, Wasserdampf und Chlor (50 Vol.-Proc. im Maximum, im Durchschnitt

[1]) Im D.R.P. 50342 giebt Solvay auch einen Apparat zur Verwendung pulverförmigen Magnesiumoxychlorids an.

[2]) D.R.P. 53749; Broschüre der Verfasser „Nouveau procédé de préparation du chlore". Bruxelles 1890; Z. angew. Ch. **1890**, 646.

25 bis 30 Vol.-Proc.). Findet die Reaction bei dunkler Rothglut statt, so wird auch eine gewisse Menge Sauerstoff entwickelt. Von der verbrauchten Salzsäure werden 80 bis 90 Proc. zur Chlor- und Chlorürbildung benutzt, die übrigen 10 bis 20 Proc. als Salzsäure wiedergewonnen. Man kann die Einwirkung der Salzsäure bis zum Aeussersten treiben, ohne dass selbst bei heller Rothglut irgend welche Gefahr des Schmelzens für die Reactionsmasse zu befürchten wäre. Zweckmässig aber unterbricht man den Salzsäurestrom, sobald die Chlorbildung nachlässt, die austretenden Gase also nur noch 25 bis 30 Vol.-Proc. Chlor enthalten.

Erhitzt man nun den bei der Behandlung mit Salzsäure erhaltenen Rückstand bei 525° (zwischen anfangender und dunkler Rothglut) im Luftstrom, so findet eine weitere Chlorentwickelung nach der Gleichung statt:

$$3\,MgSO_4 + 3\,MgCl_2 + 3\,MnCl_2 + O_8 = 3\,MgSO_4 + Mg_3Mn_3O_8 + 6\,Cl_2.$$

Man erhält also die Masse wieder, welche mit Salzsäure bei 425—450° einen schwachen, bei 525° mit Luft einen starken Chlorstrom liefert.

Diese Einwirkung der Luft bei 525°, als zweites Stadium des Processes, liefert ein chlorreiches Gasgemenge mit durchschnittlith 18 bis 20 Vol.-Proc. Chlor. Bei anfangender Lufteinwirkung und etwas hellerer Rothglut lässt sich der Chlorgehalt bis auf 25 Vol. steigern. Lässt auch hier nach längerer Einwirkung die Chlorproduction ab, so ist es Zeit, von Neuem den regenerirten Manganit mit gasförmiger Salzsäure zu behandeln. Die erhaltenen Gase werden, wie beim Deacon-Process, gewaschen, getrocknet und zu verschiedenen industriellen Zwecken, hauptsächlich zur Bereitung von Chlorkalk benutzt.

Ununterbrochen lässt sich das Verfahren ausführen, wenn man heisse Luft, bezw. concentrirteren Sauerstoff und Salzsäuregas zusammen auf das poröse Gemenge von Magnesiumsulfat mit schon mehr oder weniger gechlortem Magnesiamanganit streichen lässt. Es geschieht dies am besten bei dunkler oder anfangender Rothglut. Der Chlorgehalt der Gase bleibt dabei hoch genug, wenigstens wenn ein richtiges Verhältniss zwischen den eintretenden Gasen festgehalten wird. Die Ausnutzung (der Umwandlungsprocess) der Salzsäure ist aber weniger befriedigend.

Jurisch[1]) hat das Verfahren in der S. 434 genannten Papierfabrik in Augenschein genommen. Die dortige provisorische Anlage besteht aus: 1. einem Apparat zur Entwickelung von Chlorwasserstoff aus roher Salzsäure und heisser Schwefelsäure von 60° B., die beständig wieder concentrirt wird; 2. einem Ueberhitzer für das HCl-Gas; 3. einem Ueberhitzer für Luft; 4. einem Zersetzer, bestehend aus einem aus Thonringen zusammengesetzten, aufrechten Cylinder von 0,4 m innerem Durchmesser;

[1]) Chem. Ind. **13,** 365 u. **14,** 151; Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch **1892,** 81.

5. einer Reihe von Bombonnes und Waschthurm zur Condensation des nicht zersetzten HCl; 6. aus vier Absorptionsgefässen für das Cl-Gas zur Herstellung von Bleichflüssigkeit; 7. einer Pumpe, um Luft in den Apparat zu drücken (die aber fortfallen kann); 8. einer Saugpumpe am Ende des Apparates.

Bei grösserer und vollendeterer Anlage wird die Chlorirung der Masse 5 bis 6 Stunden, die Oxydation ebenfalls 5 bis 6 Stunden dauern. Damit der HCl-Entwickler beständig arbeiten kann, muss man zwei Zersetzer einrichten, bei welchen die Chlorirungsphase in dem einen, die Oxydationsphase im andern gleichzeitig stattfindet. Während der Chlorirung wird (wie schon S. 434 unten erwähnt) $^1/_4$ des Chlors der reagirenden Chlorwasserstoffmenge als solches erhalten, dabei aber um so mehr Sauerstoff, je mehr die Temperatur 452° übersteigt; ausserdem enthält das Gas Chlorwasserstoff, der sich der Reaction entzogen hat, und Luft. Das Gas zeigt in Willebrock 25 bis 30 Vol.-Proc. Cl. Während der Oxydation erhält man ein Gasgemisch von 18 bis 20 Vol.-Proc. Cl und 1—2 Vol.-Proc. HCl. Dies bleibt es während 5 bis 6 Stunden; dann sinkt der Chlorgehalt auf 6 bis 9 Proc. (den Gehalt des Deacon-Gases). Bei der Arbeit mit zwei Zersetzern wird man durch Mischung der Gase ein gleichmässig concentrirtes Gas erzielen können. Der Chlorwasserstoff wird als Salzsäure von 20° B. frei von Schwefelsäure wieder gewonnen.

Die Kostenberechnung für den de Wilde-Reychler-Process stellt sich günstig, besonders auch gegenüber dem Deacon-Hurter-Verfahren.

7. Die „Chlorammonium-Verfahren". Mit diesem Collectivnamen seien alle jene Processe der gleichzeitigen Gewinnung von Chlor resp. Salzsäure und Ammoniak zusammengefasst, welche hierbei von dem Chlorammonium ausgehen. Diese Verfahren schliessen sich an die Ammoniaksoda-Fabrikation an, indem sie eine Verarbeitung des aus den Chlorammoniumlaugen (der vom ausgeschiedenen Bicarbonat abfiltrirten Filterflüssigkeit) gewonnenen Chlorammoniums auf Chlor resp. Salzsäure und Ammonium bezwecken. Indem letzteres in frische Salzsoole (nach Mond's Patenten) eingeleitet wird, umgeht man die sonst übliche Regeneration der Chlorammoniumlaugen mit Kalk.

a) Nach den Patenten von Mond[1]) sollen die bei hinreichend hoher Temperatur (mindestens 350°) in Salzsäure und Ammoniak dissociirten Dämpfe von Chlorammonium in möglichst innige Berührung mit einer Substanz kommen, welche das Ammoniak unverändert lässt, die Salzsäure aber bindet und bei darauf folgender Behandlung mit Wasserdampf aber Salzsäure entwickelt, unter Rückbildung in den ursprünglichen Zustand.

[1]) Engl. P. 65, 66, 1048 u. 1049 v. Jahre 1886; D.R.P. 40685 u. 40686; Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch **1889**, 97.

Solche active Substanzen sind die Oxyde von Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Aluminium, Kupfer und Magnesium (über die Anwendung von Magnesia zu diesem Processe siehe weiter unten das Patent der Deutschen Solvay-Werke in Bernburg). Auch Gemische dieser Oxyde unter einander oder mit inerten Körpern finden Anwendung.

Hauptsächlich verwendet Mond Nickeloxydul, mit welchem er durch directes Feuer oder mittelst Generatorgase geheizte, unter einem Winkel von 25 bis 30° geneigte gusseiserne, im Innern mit Email (nach seinem neuen Patent No. 54 211 aber mit Antimon oder Antimonlegirung bei vorherrschendem Antimongehalt) ausgekleidete Retorten bis zur Hälfte anfüllt. Das Nickeloxydul ist zur Vergrösserung der Berührungsoberfläche und zur Erleichterung der Passage für die Dämpfe und Gase mit Thon in Form von Kugeln oder Brocken gebracht. Nach der Füllung werden die Retorten bis gegen 350° erhitzt. Dann füllt man den leergebliebenen Theil der Retorten mit Salmiak und hält auf 350—400°, bis aller Salmiak verflüchtigt ist. Das Chlor wird vom Metall der activen Substanz gebunden, während das freigewordene Ammoniak entweicht und in Salzsoole oder Wasser geleitet wird. Schliesslich verdrängt man durch ein inertes Gas das in der Retorte noch verbliebene Ammoniak, steigert die Retortentemperatur auf 500 bis 600° und leitet langsam Luft hindurch. Hierbei verwandelt sich die Chlorverbindung (des Nickels etc.) unter Abgabe des Chlors in das ursprüngliche Oxyd zurück. Das Gemisch von Luft und Chlor leitet man entweder behufs Fabrikation von Chlorkalk in eine Deacon'sche Chlorkalkkammer über Kalkhydrat oder zur Darstellung chlorsaurer Salze durch Kalkmilch. Hat die Chlorentwickelung aufgehört, so lässt man die Retorten bis gegen 400° abkühlen, füllt von Neuem mit Salmiak auf und wiederholt den obigen Arbeitsgang.

b) Auch die Deutschen Solvay-Werke in Bernburg benutzen nach D. P. 54540 zur Darstellung von Chlor resp. Salzsäure und Ammoniak aus Chlorammonium, wie Mond, Gefässe (gusseiserne Kessel) mit einem inneren Belag von Antimon, welches der überaus ätzenden Einwirkung der Chlorammoniumdämpfe vorzüglich widersteht.

Nach den Patenten 40685 und 47514 der genannten Solvay-Werke wird die Verdampfung des Chlorammoniums in einer von aussen erhitzten Retorte vorgenommen, deren unterer Theil nur die volle Ofenwärme empfängt. Die Retorte wird mit Zinkchlorid theilweise gefüllt, worauf man das Chlorammonium in kleinen Mengen continuirlich in das Zinkchlorid fallen lässt. Der obere Theil der Retorte muss so heiss sein (etwa 350°), dass sich keine Chlorammoniumdämpfe dort verdichten können. Letztere werden nun durch Gusseisen- oder Thonröhren, die ebenfalls mit Antimon verkleidet sind und auf über 350° erhitzt werden, in stehende Cylinder geleitet, welche kleine Kugeln aus folgender Magnesia-Mischung enthalten.

Man mengt 75 Th. Magnesia mit 100 Th. Kaolin und setzt 100 Th. dieser Mischung 6 Th. Kalk und etwas Chlorcalcium hinzu. Die Masse wird mit Chlorkaliumlauge von 17—20° Tw. zu einem Brei angemacht, aus welchem kleine Kugeln geformt werden. Diese werden getrocknet und bei Dunkelrothglut gebrannt. Je nach der Reactionsphase leitet man heisses oder kaltes inertes Gas (Kalkofengase) durch die Apparate. Um das entwickelte Chlorgas anzureichern, kann dasselbe successiv durch mehrere Apparate geleitet werden. Vor der Einführung der Chlorammoniumdämpfe erhitzt man die Magnesiakugeln durch einen heissen inerten Gasstrom auf 350° und leitet das entwickelte Ammoniak ab. Ist diese Reaction vollendet, so lässt man einen 500—550° heissen inerten Gasstrom (Kalkofengas) durchpassiren, welcher zunächst das noch vorhandene Ammoniak fortführt, dann aber Salzsäure enthält, worauf die Umstellung nach anderen Absorptionsapparaten erfolgt. Sobald die Magnesiakugeln die obige Temperatur erlangt haben, leitet man Luft in die Cylinder, welche mit Schwefelsäure getrocknet und in Cowper-Apparaten auf etwa 1000° erhitzt worden ist. Die Zersetzung des Chlormagnesiums geht rasch vor sich, und man erhält ein 7—10 proc. Chlorgas. Wenn das Gas schwächer wird, so leitet man es durch einen Cowper-Apparat und in einen zweiten Cylinder. Nach Abtreiben des Chlors lässt man kalte Luft durch den Apparat streichen, bis die Magnesiakugeln auf etwa 400° abgekühlt sind und beginnt den Kreislauf der Operation von Neuem.

8. Die elektrolytische Gewinnung von Chlor aus Chlorkalium unter gleichzeitiger Gewinnung von Aetzkali, welche in Griesheim bei Frankfurt a. M. im technischen Betriebe eingeführt ist, kann nach einer Mittheilung von Stroof[1]) auf dem internationalen Elektrotechniker-Congress zu Frankfurt a. M. nur durch die Chlordarstellung vortheilhaft werden. Nach Hasenclever[2]) kommen in Süddeutschland immer grössere Mengen Chlorkalk auf den Markt, welche von der elektrolytischen Zersetzung des Chlorkaliums herrühren.

Anhang. Festes Chlorhydrat und flüssiges Chlor. Die neuen Verfahren zur Gewinnung von Chlor aus Chlormagnesium gewinnen mit jedem Jahre eine grössere technische Bedeutung[3]) und legen desshalb den Gedanken nahe, dass die Fundorte des Chlormagnesiums (d. h. Meeresgegenden wie Salindres, vor Allem aber Kalisalz-Fundorte wie Stassfurt, Leopoldshall, Bernburg) in naher Zukunft der Sitz einer mächtig sich entwickelnden und aufblühenden Chlorkalk- und Kaliumchlorat-Industrie sein

[1]) Chem. Z. **1892,** 189.

[2]) Chem. Z. Rep. **1891,** 179.

[3]) Nach Hasenclever (l. c.) wurde in Berlin und Sachsen im Jahre 1890 bereits eine aus Chlormagnesium fabricirte Salzsäure verkauft und ein anderer Theil dieser Säure wurde in Stassfurt auf Chlorkalk verarbeitet.

können. Um aber nun den Vortheil dieser neuen technischen, auf die Gewinnung von Chlor aus Chlormagnesium sich beziehenden Erfindungen nicht lediglich an den Ort der Erzeugung des Chlors zu binden, ist die Industrie darauf bedacht, Chlor in concentrirter, transportfähiger, d. h. flüssiger Form zu erzeugen.

Hannay[1]) benutzt hierzu das feste Chlorhydrat, dessen Darstellung aus verdünnten Chlorgasgemischen (die hierdurch zugleich von Luft, Salzsäure und Kohlensäure befreit und in ein concentrirtes Chlorgas verwandelt werden können) ein Patent von Heinzerling und Schmid in Zürich lehrt[2]). Das chlorhaltige Gasgemisch wird durch eine Anzahl flacher Tröge geleitet, welche zur Hälfte mit Wasser gefüllt sind. Letzteres wird durch eine stark abgekühlte, in einem Röhrensystem circulirende Lösung von Chlorcalcium (oder Glaubersalz, Chlormagnesium, Kochsalz, Chlorkalium, Magnesiumsulfat oder durch sehr verdünnte Salz- oder Schwefelsäure) zu seinem Gefrierpunkte abgekühlt. Sobald der ganze Inhalt des Troges zu einem breiartigen Magma von Chlorhydrat erstarrt, wird dieser Trog ausgeschaltet. Zur Erzielung concentrirten Chlorgases wird das Chlorhydrat in denselben Trögen durch Erwärmen auf 40—50°, indem der betreffende Trog ausgeschaltet wird, zersetzt.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik[3]) comprimirt Chlor in getrocknetem Zustande mittelst einer Compressionsvorrichtung und unter Benutzung von concentrirter Schwefelsäure als Druckübertrager, verflüssigt das comprimirte Gas in einer Kühlvorrichtung und sammelt es in einem Autoclaven.

Flüssiges Chlor greift die meisten Metalle nicht an und bietet desshalb die Wahl eines geeigneten Materiales für die Aufbewahrungsbehälter keine grosse Schwierigkeit. Man verwendet zum Aufbewahren und Transport des flüssigen Chlors nur Gefässe aus Eisen oder Stahl, theils versieht man dieselben mit einer inneren Auskleidung von Blei, Kupfer oder Messing, um diese starkwandigen und kostspieligen Gefässe vor der vorzeitigen Ausnutzung durch den Gebrauch, sowie vor der Einwirkung von feuchter Luft oder feuchten Chlors zu schützen.

Folgende Metalle bezw. Legirungen werden nicht von trockenem Chlor weder für sich noch in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure angegriffen: Gusseisen, Schmiedeisen, Stahl, Phosphorbronce, Messing, Kupfer, Zink, Blei.

Nach diesem zwar etwas eingehenden, aber zum Verständniss des

---

[1]) D.R.P. 49742; Engl. P. 4037/1889; Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch **1891**, 80.

[2]) D.R.P. 45620; Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch **1890**, 106.

[3]) D.R.P. 50329; Z. angew. Ch. **1890**, 185; Biedermann's Jahrb. **1891**, 81.

heutigen Standpunktes und der zukünftigen Aussichten der Industrie der Chlor-Producte und ihrer vielverzweigten analytischen Betriebscontrole durchaus nothwendigen Ueberblick wenden wir uns nun zu den einzelnen Abschnitten der Chlor-Industrie, wobei wir indessen nur diejenigen Verfahren berücksichtigen, deren analytische Betriebscontrole bereits genügend ausgebildet, resp. in einer Weise fachwissenschaftliches Gemeingut geworden ist, dass das vorliegende Material eine Aufnahme in unser Handbuch gestattet. Selbstverständlich wiederholt sich auch bei diesen neu entstehenden einzelnen Chlor-Verfahren die Erscheinung, dass eine regelrecht ausgebildete analytische Betriebscontrole im engen Kreise einer oder weniger Fabriken Jahre lang besteht, ehe sie durch literarische Publicationen Gemeingut der Fachgenossen wird.

Wir besprechen demgemäss der Reihe nach im Folgenden Braunstein, Weldon-Process, Deacon-Hurter-Process, Chlorkalk und chlorsaures Kali.

A. Braunstein.

Stahlgraue, metallisch glänzende Stücke von schwarzem oder grauschwarzem Strich. Der gute Braunstein liefert ein stahlgraues Pulver und enthält nach Krauch[1]) ca. 90 Proc. MnO_2. Nach M. Liebig[2]) gilt beim Handel als Norm für den deutschen (geringerwerthigen) Braunstein ein Superoxydgehalt von 60 Proc. im trockenen Zustande; für jedes Procent darüber und darunter bezahlt man eine gewisse Summe; unter 57 Proc. MnO_2 wird nicht angenommen. Für den spanischen und ähnliche Braunsteine gilt als Norm 70 proc.; als unterste Grenze 65 Proc. MnO_2. Der Preis des 70 proc. Braunsteins ist wegen des Minderverbrauches an Salzsäure weit höher, als wenn man ihn nach 60 proc. berechnete.

Die Prüfung erstreckt sich auf die Bestimmung des Mangansuperoxydes, der Kohlensäure, der Feuchtigkeit und der zur Zersetzung nöthigen Salzsäure.

I. Mangansuperoxyd. Die Bestimmung desselben, d. h. des mit Salzsäure entwickelten Chlors, kann nach einer der allbekannten Methoden von Bunsen[3]) oder von Fresenius und Will geschehen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Bunsen'sche Methode zwar höchst genau ist, jedoch entschieden manuelle Gewandtheit verlangt, um stets zuverlässige und unter einander übereinstimmende Resultate zu geben[4]). Sie wird desshalb in der

[1]) „Prüfung der chem. Reagentien", 2. Aufl., S. 174.

[2]) Post, „chem.-techn. Analyse", 2. Aufl. I, S. 817.

[3]) Vergl. Modification des Bunsen'schen Verfahrens von Koninck und Lecrenier (Z. angew. Ch. **1889**, 93).

[4]) Nach M. Liebig (Post's chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. II, 818) muss man bei der Bunsen'schen Methode länger kochen, als bis die Flüssigkeit im Kolben

Technik nur wenig angewandt. Häufiger schon die Methode von Fresenius und Will, welche indessen — abgesehen von der unbequemen Manipulation mit einem schweren Apparate — den Nachtheil hat, dass die härteren Braunsteinsorten sich trotz feinsten Pulverisirens nur sehr schwierig auflösen. Man muss in diesem Falle bis zum beginnenden Kochen erhitzen, wodurch das Entweichen von etwas Wasserdampf aus dem Apparate unvermeidlich wird.

Sehr bequem ist aber die Analyse des Braunsteins geworden, seitdem man hierfür die in saurer Flüssigkeit sich vollziehende einfache Reaction

$$Mn\,O_2 + H_2\,O_2 = Mn\,O + O_2 + H_2\,O$$

zu verwerthen gelernt hat. Unter Zugrundelegung dieser Reaction kann man den Braunstein auf seinen Superoxydgehalt prüfen 1. auf gewichtsanalytischem, 2. auf maassanalytischem, 3. auf gasvolumetrischem Wege. Letzteres Verfahren wurde zuerst von Lunge[1]) empfohlen und ausgebildet. Wir werden dasselbe unter Chlorkalk näher kennen lernen und beschäftigen uns hier nur mit den für die zwei letztgenannten Bestimmungsarten vorgeschlagenen, ebenfalls sehr praktischen Methoden von Baumann[2]), wobei wir dessen Ausführungen folgen.

Wenn man gepulverten Braunstein mit einer neutralen oder alkalischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd zusammenbringt, so wird unter lebhafter Sauerstoffentwickelung sämmtliches Wasserstoffsuperoxyd zersetzt; der Braunstein aber bleibt unverändert. Es findet eine sogenannte katalytische Reaction statt, welche das Wasserstoffsuperoxyd auch bei Gegenwart anderer Oxyde oder mit metallischem Platin und fein vertheilten Metallen zeigt. Man kann diesen Vorgang zur Gehaltsbestimmung der Lösungen des Wasserstoffsuperoxydes verwerthen.

Lässt man dagegen Wasserstoffsuperoxyd in stark saurer Lösung auf Braunstein einwirken, oder übergiesst man Braunsteinpulver, welches in einer Mineralsäure suspendirt ist, mit neutralem Wasserstoffsuperoxyd, so giebt sowohl das Mangansuperoxyd als das Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff ab. Es entsteht (nach oben citirter Gleichung) ein Manganoxydulsalz und

---

hellgelb geworden ist, nämlich mindestens 2 Minuten nach Eintritt des bekannten, von der Absorption der Salzsäure herrührenden Geräusches, um das Chlor vollständig auszutreiben. Wurde innerhalb dieser zwei Minuten nicht sehr stark gekocht, so war selbst dann noch nicht alles Chlor ausgetrieben. Die Erscheinung, dass auch die heissen Salzsäuredämpfe eine Abscheidung von Jod durch Einwirkung von atmosphärischem Sauerstoff auf die gebildete Jodwasserstoffsäure herbeiführen, hat derselbe Verf. (l. c. S. 817) niemals beobachtet.

[1]) Ber. **18,** 1872; **19,** 868. Die Details der ausgearbeiteten Methode finden sich in Z. angew. Ch. **1890,** 6 besprochen.

[2]) Z. angew. Ch. **1890,** 72.

das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd bleibt unverändert. Es liefern also 86,72 Th. Mangansuperoxyd bei Behandlung mit überschüssigem, saurem Wasserstoffsuperoxyd 31,92 Th. Sauerstoff.

Wir besprechen nun die auf dieser chemischen Reaction basirten zwei Untersuchungsmethoden des Braunsteins nach der citirten Abhandlung von Baumann[1]).

1. Wasserstoffsuperoxyd-Methoden.

a) Maassanalytische Methode. Diese Methode halten wir für die praktischste aller hierher gehörenden Verfahren. Wenn der Titer der Chamäleonlösung und des Wasserstoffsuperoxydes bekannt sind, lassen sich in 2 Stunden leicht 8—10 Bestimmungen nach einander ausführen.

Man lässt den Braunstein (resp. den regenerirten Weldon-Schlamm) auf überschüssiges, mit Chamäleon gestelltes Wasserstoffsuperoxyd einwirken und titrirt den Ueberschuss des letzteren mit Chamäleon zurück.

Zur Herstellung der beiden titrirten Lösungen löst man 60 bis 100 g Kaliumpermanganat in 10 Liter Wasser auf. Man stellt den Titer derselben nach einer der bekannten Methoden und berechnet denselben zugleich auf Mangandioxyd. Da 15,96 Th. Sauerstoff 86,72 Th. Mangandioxyd beim Titriren mit Chamäleon entsprechen, so sind auf 1 Th. Sauerstoff 5,434 Th. Mangandioxyd zu rechnen. Man braucht desshalb die für Sauerstoff gefundene Titerzahl nur mit 5,434 zu multipliciren, um den entsprechenden Titer für Mangandioxyd, der auf der Flasche bemerkt wird, zu erhalten.

Das Wasserstoffsuperoxyd des Handels ist zu concentrirt, um ohne Weiteres Verwendung finden zu können. Man titrirt mittelst der fertigen Kaliumpermanganatlösung 5 ccm des käuflichen Präparates und setzt darauf soviel verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) zu, dass die Wasserstoffsuperoxydlösung ungefähr das gleiche Volum der Chamäleonlösung zu zersetzen vermag. Hatte man z. B. zum Titriren der 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd 45 ccm Chamäleon verbraucht, so hat man je 5 ccm jener Lösung mit 40 ccm der Schwefelsäure zu verdünnen oder auf je 100 ccm Wasserstoffsuperoxyd 800 ccm Schwefelsäure zuzusetzen.

Für die Analyse wägt man 0,4 bis 1,0 g des feinst gepulverten Braunsteins ab, bringt die Probe in ein hohes Becherglas (oder in einen Kolben) und lässt sogleich genau 50 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung zufliessen. Man lässt unter mehrmaligem Umschütteln $^1/_2$ Stunde lang stehen und titrirt hierauf das unzersetzt gebliebene Wasserstoffsuperoxyd mit Chamäleon zurück. Hat man 5 bis 10 Proben zugleich zu unter-

[1]) Die gewichtsanalytische Bestimmung (analog der Methode Fresenius-Will zur Kohlensäurebestimmung) erfolgt mit 2—3 g feinst geriebenem Braunstein (bei geringwerthigem — unter 60 proc. — Braunstein nimmt man doppelt so viel), 30 ccm Schwefelsäure (1 : 3) und 40 ccm Wasserstoffsuperoxyd.

suchen, so ist die erste Probe schon zum Titriren fertig, wenn die letzte eben mit der abgemessenen Menge Wasserstoffsuperoxyd versetzt worden ist, und sämmtliche Proben können nun in derselben Reihenfolge, in welcher die Wägungen und Messungen des Superoxydes stattgefunden haben, titrirt werden.

Beispiel. Der Titer der Permanganatlösung entsprach bei 100 ccm = 0,1471 g Sauerstoff = 0,7993 g MnO_2.

50 ccm Wasserstoffsuperoxyd verbrauchten 52,55 ccm Chamäleonlösung. Nach dem Auflösen von 0,415 g Braunstein in dieser Menge Wasserstoffsuperoxydlösung wurden zum Zurücktitriren noch verbraucht 21,20 ccm Chamäleon. Mithin wurden 52,55 — 21,20 = 31,35 ccm Chamäleon für das vorhandene Mangandioxyd verbraucht und betrug also die Menge des letzteren $\frac{31{,}35 \times 0{,}7993}{100}$ g = 0,25058 g oder 60,38 Proc.

Bei Braunsteinen, welche durch die Zersetzung eine stark trübe, braune Flüssigkeit bilden, ist das genaue Titriren etwas erschwert. Um dennoch ganz genaue Resultate zu erhalten, bringt man die abgewogene Probe gleich in ein 100 ccm fassendes Kölbchen und lässt in demselben nach Zusatz des Wasserstoffsuperoxydes die Zersetzung vor sich gehen. Nach $^1/_2$stündigem Stehen füllt man zur Marke auf, filtrirt durch ein doppeltes Filter, titrirt 50 ccm des Filtrates und verfährt nach der Verdoppelung der verbrauchten ccm mit der Berechnung wie oben.

Um aber überhaupt jede Rechnung zu vermeiden, kann man genau so viel Braunstein zur Analyse abwägen, als der Titer von 100 ccm Chamäleonlösung, auf Braunstein berechnet, beträgt. So hätte man nach obigem Beispiel 0,7993 g Braunstein abzuwägen; beim Zurücktitriren der 100 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung verbraucht man 45,0 ccm Chamäleon, dann enthält der Braunstein 105,10 — 45,0 = 60,1 Proc. MnO_2.

Bei der Abwägung einer so grossen Menge Braunstein ist es in der Regel zur Erlangung genauer Resultate nöthig, auf ein bestimmtes Volumen aufzufüllen und nach dem Titriren erst die Titration vorzunehmen. Schwer zersetzbaren Braunstein lässt man 1 bis 2 Stunden mit der Wasserstoffsuperoxydlösung in der Kälte in Berührung und nimmt dann die Titration vor, ohne auf etwa ungelöste, schwarze Theilchen zu achten. Die letzteren rühren häufig von niederen Oxydationsstufen des Mangans her. Man darf nach Baumann (l. c.) keineswegs schwer zersetzbaren Braunstein mit der Wasserstoffsuperoxydlösung erhitzen, da sonst durchaus unbrauchbare Resultate erzielt werden, obwohl die Wasserstoffsuperoxydlösung für sich $^1/_2$ Stunde lang bei 80° erhitzt keine Veränderung im Titer zeigt.

Baumann theilt vergleichende Analysen von Braunstein mit, nach seinem eben besprochenen Verfahren und nach Bunsen's Methode, die in

Händen eines mit ihr vertrauten, geschickten Analytikers und bei Beobachtung der auf S. 440 in Nota 4 erwähnten Vorsichtsmaassregeln immer noch als die an Genauigkeit unübertroffene Normalmethode anzusehen ist. Hier die Resultate:

	Nach Baumann.	Nach Bunsen.
Braunsteinprobe I	a) 59,46 Proc.	a) 59,55 Proc.
	b) 59,66 -	b) 59,61 -
		c) 59,39 -
Braunsteinprobe II	51,03 -	51,15 -
Braunsteinprobe III	77,96 -	77,78 -

Braunsteine, welche irgend welche erhebliche Mengen von Eisenoxydul (z. B. Eisenoxyduloxyd) enthalten, können nach dieser Methode von Baumann, wie er selbst hervorhebt, nicht untersucht werden. Man würde zu hohe Resultate erhalten, während — wie leicht einzusehen — umgekehrt bei dem Bunsen'schen Verfahren und bei der Eisen-Methode (S. 448) ein zu kleines Resultat in diesem Falle sich ergeben muss. So fand Baumann bei Analyse eines eisenhaltigen Braunsteins

a) nach seiner Wasserstoffsuperoxyd-Methode	87,97 und	87,87 Proc.
b) nach Bunsen's Methode aber nur	85,02 -	84,97 -
c) nach Fresenius-Will	85,53 -	85,48 -

Man wird also bei eisenoxydulhaltigen Braunsteinen dieselben gewichtsanalytisch und zwar entweder aus dem Kohlensäureverlust nach Fresenius-Will oder aus dem Sauerstoffverlust nach der S. 442 Nota 1 erwähnten Baumann'schen Gewichts-Methode zu bestimmen haben.

b) Gasvolumetrische Methode nach Baumann[1]). Aus der Zersetzungsgleichung berechnet sich, dass 0,38825 g MnO_2 100 ccm Sauerstoff bei 0^0 und 760 mm Quecksilberdruck mit Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd entwickeln. Ein Braunstein, welcher 100 Proc. Mangandioxyd enthielte, würde unter diesen Umständen 100 ccm Gas ausgeben, und würde man bei 0^0 und 760 mm Barometerstand 0,38825 g einer beliebigen Braunsteinsorte zur Analyse verwenden, so würden die im Gasmessrohr abgelesenen Cubikcentimeter direct die Procente ausdrücken. Bei höherer Temperatur und niedrigerem Barometerstand dagegen würden 0,38825 g reines Mangandioxyd ein entsprechend grösseres Gasvolumen entwickeln und es müsste demgemäss zur Untersuchung eines 100proc. Mangansuperoxydes eine kleinere Menge in Arbeit genommen werden, falls man über ein Gasmessrohr verfügt, welches bis auf 100 ccm eingetheilt ist. Hat aber der Gasmessapparat, sowie das Nitrometer oder die verschiedenen Azotometer nur eine Eintheilung auf 50 ccm, so kann von hochprocentigen

[1]) Z. angew. Ch. **1890**, 75. Lunge's gasvolumetrische Methode mittelst Nitrometers ist im Folgenden unter Chlorkalk beschrieben.

Braunsteinen nicht mehr als etwa 0,17 bis 0,18 g in Verwendung genommen werden und es entspricht unter diesen Umständen je 0,1 ccm des entwickelten Gases etwa 0,2 Proc. Mangandioxyd.

Benutzt man also einen Gasmessapparat, der nur auf 50 ccm eingetheilt ist, so muss die grösste Sorgfalt auf Gleichhaltung der Temperatur vor und nach dem Versuch verwendet werden, die Gasmessröhre muss in der Theilung genau gearbeitet sein und sowohl Entwickelungsgefäss als Gasmessröhre unter Wasser stehen. Dagegen ist es nicht nöthig, dass man Quecksilber als Sperrflüssigkeit in der Messröhre anwendet, da die Gasvolumina, über Wasser abgelesen, vorzüglich übereinstimmende Zahlen liefern.

Man wird nach Baumann (welcher bekanntlich bei Ausführung seiner gasvolumetrischen Bestimmungen sich ausschliesslich des Azotometers bedient) am besten eines der bekannten Azotometer nach P. Wagner (S. 68), Knop oder Soxhlet anwenden. Noch besser benützt man den Dietrich'schen Apparat, welcher sich durch besondere Bequemlichkeit in der Handhabung auszeichnet und eine Ablesung bis zu 100 ccm gestattet. Das Kühlrohr von Blei kann fortgelassen werden, dagegen umgiebt man das Gasmessrohr mit einer weiteren, mit Wasser gefüllten Röhre und bringt vor Beginn des Versuchs die Temperatur des Wassers im Kühlgefäss mit der Temperatur des Wassers, welches das Messrohr umgiebt, in Uebereinstimmung. Als Sperrflüssigkeit kann man nach Belieben Wasser oder Quecksilber verwenden.

Als Entwickelungsgefäss benutzt Baumann bei allen diesen Apparaten ein einfaches, nicht zu dickwandiges Präparatenglas, welches durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschliessbar ist. In der einen Durchbohrung hängt mittelst angeschmolzenen Glasstabes ein kleines Glasgefäss, welches etwa 10 ccm fasst und zur Aufnahme des Wasserstoffsuperoxydes dient, in der anderen eine Glasröhre mit Hahn, welche durch Kautschukschlauch mit der Gasmessröhre in Verbindung steht.

Die genau abgewogene Probe des feinst gepulverten Braunsteins bringt man in das Präparatenglas, setzt 20 ccm verdünnte Schwefelsäure zu und verschliesst fest mit dem Kautschukstopfen, nachdem man das in dem Stopfen befindliche Kölbchen mit Wasserstoffsuperoxyd beschickt hat. Um die Temperatur, welche durch Einsetzung des Stopfens innerhalb des Entwickelungsgefässes nicht unbeträchtlich erhöht worden ist, wieder auszugleichen, stellt man das Gefäss in das Kühlwasser, wobei man den Glashahn der Gaszuführungsröhre entfernt. Nach Verlauf von 10 Minuten setzt man den Glashahn wieder ein, wartet wieder 5 Minuten, um an der Gasmessröhre zu beobachten, ob die Temperatur constant geblieben ist (was in der Regel der Fall ist), lässt hierauf durch Neigung des Präparatenglases das Wasserstoffsuperoxyd in die Schwefelsäure fliessen und schüttelt

so lange um, als noch eine Gasentwickelung wahrnehmbar ist. Nachdem man hierauf abermals das Entwickelungsgefäss in das Kühlwasser gestellt und wiederum mindestens 10 Minuten gewartet hat, liest man das entwickelte Gasvolumen ab. Hierbei muss selbstverständlich das Wasser in den beiden Schenkeln der Messröhren wieder gleich hoch stehen. Hinsichtlich der sonstigen verschiedenen Behandlung der Apparate während der Gasentwickelung ist ja bekannt, dass man bei dem Dietrich'schen Apparat die Einstellung durch Senkung und Hebung des nicht eingetheilten communicirenden Rohres bewirkt, während bei Wagner's und Soxhlet's Apparaten eine Hebervorrichtung das Wasser aus den Büretten entfernt und eine Luftdruckerhöhung (am bequemsten mittelst Kautschukballes) in dem Gefäss, welches das ausfliessende Wasser aufnimmt, die Büretten wieder füllt[1]).

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass fast alle Gasmessröhren des Handels eine ungenaue Theilung besitzen, und dass es für genaue Analysen stets nöthig ist, das zu verwendende Instrument zu prüfen und eine Correctionstabelle anzufertigen (vergl. S. 188).

Die Berechnung des gefundenen Gasvolumens auf Braunstein erstreckt sich zunächst auf die Reduction des Gasvolumens auf 0° und 760 mm Barometerstand. (Lunge's Gasvolumeter — S. 92 — erspart selbstverständlich diese Arbeit.) Weiterhin ist das reducirte Gasvolumen mit der Zahl zu multipliciren, welche die 1 ccm Sauerstoff (gemessen bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck) entsprechende Menge Mangandioxyd angiebt. Beide Rechnungen, von denen die erste ziemlich umständlich ist, werden durch eine einzige Multiplication ausgeführt mit Hülfe nebenstehender von Baumann berechneter Tabelle.

Diese Tabelle giebt für die gewöhnlich herrschenden Temperatur- und Luftdruckverhältnisse das Gewicht an Mangandioxyd an, welches 1 ccm Sauerstoff entspricht. Durch eine einfache Multiplication wird es desshalb mit Hülfe der Tabelle möglich, sofort aus dem abgelesenen Gasvolum die Menge des entsprechenden Mangandioxyds zu erfahren. z. B. am Gasmessrohr abgelesen 20 ccm Sauerstoff bei 16° und 740 mm Barometerstand:

$$20 \times 3{,}506 = 70{,}12 \text{ mg } MnO_2.$$

Die Tabelle ist aber noch in anderer Weise zu gebrauchen, um hierdurch jede Rechnung zu vermeiden. Indem man nämlich den Decimalstrich der Zahlen in der Tabelle um zwei Stellen nach rechts rückt, erfährt man die Menge Mangandioxyd, welche bei dem betreffenden Luftdruck und der bezüglichen Temperatur genau 100 ccm Sauerstoff entwickeln würden.

---

[1]) Für technische Analysen ist selbstverständlich auch die Genauigkeit zufriedenstellend, welche man mit den verschiedenen Kohlensäurebestimmungsapparaten von Scheibler (Bd. II, S. 289), Baur (dieser Band S. 74), Sidersky (Calcimeter) erreicht.

Gewichte der 1 cm Sauerstoff entsprechenden Menge Mangandioxyd (MnO_2) in mg, falls der Sauerstoff bei einer Temperatur zwischen 10 und 25° und bei einem Barometerstand zwischen 700 und 770 mm abgemessen wurde

$$\left[\text{Werthe von } \frac{(b - w)\ 3{,}8825}{760\ (1 + 0{,}00366\ t)}\right].$$

Vom beobachteten Barometerstand ist abzuziehen bei einer Temperatur von 10 bis 12° 1 mm, 13 bis 19° 2 mm, 20 bis 25° 3 mm zur Reduction der Quecksilbersäule auf 0°.

Barometerstand mm	10° mg	11° mg	12° mg	13° mg	14° mg	15° mg	16° mg	17° mg	18° mg	19° mg	20° mg	21° mg	22° mg	23° mg	24° mg	25° mg	Barometerstand mm
700	3·405	3·390	3·374	3·359	3·344	3·329	3·313	3·297	3·282	3·265	3·250	3·233	3·217	3·200	3·183	3·166	700
702	3·415	3·400	3·384	3·369	3·354	3·338	3·323	3·307	3·291	3·275	3·259	3·243	3·226	3·210	3·193	3·175	702
704	3·424	3·409	3·394	3·379	3·364	3·348	3·332	3·317	3·301	3·285	3·269	3·252	3·236	3·219	3·202	3·185	704
706	3·434	3·419	3·404	3·389	3·373	3 358	3·342	3·326	3·310	3·294	3·278	3·262	3·245	3·228	3·211	3·194	706
708	3·444	3·429	3·414	3·399	3·383	3·367	3·352	3·336	3·320	3·304	3·288	3·271	3·255	3·238	3·221	3·204	708
710	3·454	3·439	3·423	3·408	3·393	3·377	3·361	3·345	3·329	3·313	3·297	3·281	3·264	3·247	3·230	3·213	710
712	3·464	3·449	3·433	3·418	3·402	3·387	3·371	3·355	3·339	3·323	3·307	3·290	3·274	3·257	3·240	3·222	712
714	3·474	3·459	3·443	3·428	3·412	3·396	3·381	3·365	3·349	3·333	3·316	3·300	3·283	3·266	3·249	3·232	714
716	3·484	3·468	3·453	3·437	3·422	3·406	3·390	3 374	3·358	3·342	3·326	3·309	3·293	3·276	3·258	3 241	716
718	3·494	3·478	3·463	3·447	3·431	3·416	3·400	3·384	3·368	3·352	3·335	3·319	3·302	3·285	3 268	3·250	718
720	3·503	3·488	3·473	3·457	3·441	3·426	3·410	3·394	3·378	3·361	3·345	3 328	3·311	3·294	3·277	3·260	720
722	3·513	3·498	3·482	3·467	3·451	3·435	3·419	3·403	3·387	3 371	3·354	3 338	3·321	3 304	3·287	3·269	722
724	3·523	3·507	3·492	3·476	3·461	3·445	3·429	3·413	3·397	3 380	3·364	3·347	3·330	3·313	3·296	3·279	724
726	3·533	3·517	3·502	3 486	3·470	3·454	3·439	3·422	3·406	3·390	3·373	3·357	3·340	3·323	3·305	3·288	726
728	3·543	3·527	3·512	3·496	3·480	3·464	3·448	3·432	3·416	3·399	3·383	3·366	3·349	3·332	3·315	3·297	728
730	3·553	3·537	3·521	3·506	3·490	3·474	3·458	3·442	3·425	3·409	3·392	3 376	3·359	3·342	3·324	3·307	730
732	3·563	3·547	3·531	3·516	3·499	3·483	3·468	3·451	3·435	3·418	3·402	3 385	3·368	3·351	3·334	3·316	732
734	3·572	3·557	3·541	3·525	3·509	3·493	3·477	3·461	3·444	3·428	3·411	3·395	3·378	3·360	3·343	3·325	734
736	3·582	3·566	3·551	3·535	3·519	3·503	3·487	3·470	3·454	3·437	3·421	3·404	3·387	3·370	3·352	3·335	736
738	3·592	3·576	3·560	3·545	3·529	3·513	3·497	3·480	3·464	3·447	3·430	3·413	3·396	3·379	3·362	3·344	738
740	3·602	3·586	3·570	3·554	3·538	3·522	3·506	3·490	3·473	3·456	3·440	3·423	3·406	3·389	3·371	3·353	740
742	3·612	3·596	3·580	3·564	3·548	3·532	3·516	3·499	3·483	3·466	3·449	3·432	3·415	3·398	3·381	3·363	742
744	3·622	3·606	3·590	3·574	3·558	3·542	3·525	3·509	3·492	3·476	3·459	3·442	3·425	3·408	3·390	3·372	744
746	3·631	3·616	3·600	3·583	3·567	3·551	3·535	3·519	3·502	3·485	3·469	3·451	3·434	3·417	3·399	3·382	746
748	3·641	3·625	3·609	3·593	3·577	3·561	3·545	3·528	3·511	3·495	3·478	3·461	3·444	3·426	3·409	3·391	748
750	3·651	3·635	3·619	3·603	3·587	3·571	3·554	3·538	3·521	3·504	3·488	3·470	3·453	3·436	3·418	3·400	750
752	3·661	3·645	3·629	3·613	3·596	3·581	3·564	3·548	3·531	3·514	3·497	3·480	3·463	3·445	3·428	3·410	752
754	3·671	3·655	3·639	3·623	3·606	3·590	3·574	3·557	3·540	3·523	3·507	3·489	3·472	3·455	3·437	3·419	754
756	3·681	3·665	3·648	3·632	3·616	3·600	3·583	3·567	3·550	3·533	3·516	3·499	3·482	3·464	3·446	3·429	756
758	3·691	3·675	3·658	3·642	3·626	3·610	3 593	3·576	3·560	3·542	3·526	3·508	3·491	3·474	3·456	3·438	758
760	3·700	3·685	3·668	3·652	3·635	3·619	3·603	3·586	3·569	3·552	3·535	3·518	3·500	3·483	3·465	3·447	760
762	3·710	3·694	3·678	3·662	3 645	3·629	3·612	3·595	3·579	3·562	3·545	3·527	3·510	3·492	3·475	3·457	762
764	3·720	3·704	3·688	3·671	3·655	3·639	3·622	3·605	3·588	3·571	3·554	3·537	3·519	3·502	3·484	3·466	764
766	3·730	3·714	3·697	3·681	3·665	3·648	3·632	3·615	3·598	3·581	3·564	3·546	3·529	3·511	3·493	3·475	766
768	3·740	3·724	3·707	3·691	3·674	3·658	3·641	3·624	3·607	3·590	3·573	3·556	3·538	3·521	3·503	3·484	768
770	3·750	3·733	3·717	3·701	3·684	3·667	3·651	3·634	3·617	3·600	3·583	3·565	3·548	3·530	3·512	3·494	770

Liest man desshalb kurz vor Beginn der Analyse zunächst die Temperatur im Kühlwasser und den Barometerstand ab, sucht die entsprechende Zahl in der beiliegenden Tabelle nach und wägt von der Braunsteinprobe das Hundertfache dieser Zahl in Milligramm für die Analyse ab, so giebt das entwickelte Sauerstoffvolumen direct den Gehalt des Braunsteins an Mangandioxyd in Gewichtsprocenten an. Es fällt mithin jede Rechnung fort und

die gasvolumetrische Methode erscheint hierdurch als das einfachste und bequemste unter allen Verfahren der Braunsteinbestimmung, das man vorziehen wird, wenn es sich um einzelne Analysen handelt. Beispielsweise wären abzuwägen für eine Analyse bei Barometerstand 740 mm und 16° 0,3506 g. Entwickeln sich bei der Zersetzung 71,6 ccm Sauerstoff, so enthält der Braunstein 71,6 Proc. Mangandioxyd.

Bei vielen gleichzeitig zu erledigenden Betriebsanalysen wird man wohl am praktischsten der maassanalytischen Methode von Baumann (S. 442) den Vorzug geben.

2. Die Eisenmethode.

Dieselbe wurde von Lunge[1]) beschrieben und von ihm wiederholt[2]) warm empfohlen. Sie ist vom Verein deutscher Sodafabrikanten[3]) als maassgebende Methode acceptirt und wird wie folgt ausgeführt.

Man wägt 1,0875 g des feinst gepulverten und längere Zeit bei 100° getrockneten Braunsteins ab, bringt ihn in den mit Bunsen'schem Kautschukventil versehenen Auflösungskolben (Fig. 57), setzt hierzu 75 ccm (in drei Pipettenfüllungen à 25 ccm) von einer Lösung von 100 g reinem Eisenvitriol und 100 ccm conc. reiner Schwefelsäure in 1 Liter Wasser, deren Titer mit derselben Pipette gegenüber einer Halbnormal-Chamäleonlösung (vgl. S. 250) an demselben Tage genau ermittelt worden ist[4]), verschliesst den Kolben mit seinem Ventilkorke und erhitzt so lange, bis der Braunstein sich bis auf einen nicht mehr dunkel gefärbten Rückstand zersetzt hat. Während des Erkaltens muss das Ventil gut schliessen, was man am Zusammenklappen des Kautschukröhrchens sieht. Nach völligem Erkalten verdünnt man mit 200 ccm Wasser und titrirt mit Chamäleon, bis beim Umschwenken die schwache Rosafarbe nicht mehr augenblicklich verschwindet, sondern wenigstens $^1/_2$ Minute stehen bleibt (spätere Entfärbung wird nicht beachtet). Die jetzt gebrauchte Menge wird von der den 75 ccm Eisenlösung entsprechenden abgezogen; von dem Reste entspricht jeder Cubikcentimeter 0,02175 g oder 2 Proc. MnO_2.

Fig. 57.

II. Kohlensäure. Dieselbe wird nach S. 237 bestimmt[5]). Ihr Gehalt soll 1 Proc. nicht übersteigen. Spuren von Kohlensäure erkennt man nach

[1]) Handbuch der Sodaindustrie II, 734.

[2]) Chem. Ind. **1881,** 373.

[3]) Lunge's Taschenbuch **1883,** 126.

[4]) Man verdünnt hierbei die zu prüfende Eisenlösung mit dem 4—8fachen Volumen destillirten Wassers.

[5]) Vergl. indessen die Bemerkungen Lunge's (Z. angew. Ch. **1891,** 229) und seine ebendort mitgetheilte neue Methode der Kohlensäurebestimmung auf gasvolumetrischem Wege.

Lunge[1]), wenn man das Braunsteinpulver in einem Uhrglase mit Wasser anrührt, bis sämmtliche ihm anhaftende Luftbläschen ausgetrieben sind, dann etwas verdünnte Salzsäure zusetzt und die Oberfläche der Flüssigkeit von der Seite her betrachtet; die Kohlensäure zeigt sich in Form kleiner prickelnder Gasblasen, welche eine Verwechselung mit Luftblasen nicht zulassen.

III. Feuchtigkeit[2]). Von dem feinst zerriebenen Braunstein vertheilt man eine grössere Menge auf einem grossen Uhrglase in dünner Schicht, wägt ab und trocknet bis zur Gewichtsconstanz direct auf einem lebhaft kochenden Wasserbade oder im Trockenschrank bei 100°. In etwa 4 Stunden wird das Trocknen beendet werden können. Der Sicherheit halber kann man nach Lunge 6 Stunden trocknen, braucht aber dann nicht mehr durch weiteres Trocknen sich der Gewichtsconstanz zu versichern.

IV. Die zur Zersetzung nöthige Salzsäure[3]). Man löst in einem Kolben mit Rückflusskühler 1 g Braunstein in 10 ccm starker Fabrik-Salzsäure, deren Gehalt durch Titriren (S. 313) ermittelt wurde, unter Anwendung von Wärme. Die erkaltete Lösung wird mit Normalnatronlauge versetzt, bis rothbraune Flocken von Eisenoxydhydrat entstehen, welche sich beim Umschütteln nicht mehr auflösen. Die hierzu verbrauchte Natronlauge wird auf die Stärke der zum Lösen des Braunsteins angewendeten Salzsäure berechnet und die so ermittelte Menge überschüssiger Säure von den zuerst angewendeten 10 ccm abgezogen.

B. Weldon-Process.

Der Weldon-Process, welcher in England seit einer Reihe von Jahren bereits sehr allgemein, weniger noch in Deutschland eingeführt ist, beruht bekanntlich darauf, dass durch Kalkmilch gefälltes, in der entstehenden Chlorcalciumlauge suspendirtes Manganoxydulhydrat bei Gegenwart von überschüssigem Kalkhydrat (auf 2 Mol. Mn $(OH)_2$ 1 Mol. Ca $(OH)_2$), bei gleichzeitigem Erwärmen auf etwa 55° und Einblasen eines kräftigen Luftstromes sich in Mangansuperoxyd verwandelt. Bevor man in den Oxydationsthürmen die Regeneration vornimmt, muss die saure Manganlauge zur Entfernung der Sesquioxyde durch kohlensauren Kalk (in Form von gepulverter Kreide, Kreidemilch, Kalkstein) neutralisirt und die resultirende neutrale Flüssigkeit abgeklärt sein.

---

[1]) Handbuch der Sodaindustrie II, 735.

[2]) M. Liebig (Post's chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I, 817) weist darauf hin, dass nach Fresenius und nach Mohr die hygroskopische Feuchtigkeit bei 100° nur langsam und unvollständig, dagegen bei 120° vollständig entweiche. In England trocknet man allgemein bei 100° — ein Nachtheil für die Verkäufer, da Feuchtigkeitsverlust und Gehalt an MnO_2 nicht in einfachem Verhältnisse stehen.

[3]) Lunge's Taschenbuch **1883**, 126.

Der Weldon-Process entsprang zugleich einer hygienischen Calamität und einem finanziellen Uebelstande. In ersterer Beziehung wurden die aus den Chlorentwicklern abfliessenden Manganlaugen in Folge ihres Gehaltes an Chlor und Salzsäure eine arge Belästigung einer weiten Umgebung und in letzterer Hinsicht hatte man mit einer constanten erheblichen Verlustquelle an Mangan und einer damit Hand in Hand gehenden stetigen Vertheuerung des Braunsteines zu rechnen.

Um hier noch etwas mehr auf die Details der Weldon-Regeneration[1]) einzugehen, so werden bei dem in den meisten Fabriken eingeführten Apparat von Weldon die aus den Chlorentwicklern in ein Sammelbassin laufenden Laugen hier mit kohlensaurem Kalk fast neutralisirt und durch eine Pumpe in eiserne Absetzkästen gehoben, woraus die klare Manganchlorürlauge (mit den Waschwässern) in die eisernen Oxydationsthürme von 10 m Höhe und 2 m Durchmesser gelangt. Hierin wird sie durch Dampf auf 55° erhitzt, dann aus einem über den Thürmen befindlichen Reservoir Kalkmilch in bestimmter Menge zugeführt und durch ein Doppelgebläse mit Windkessel durch ein auf den Boden des Thurmes reichendes, in viele Oeffnungen ausmündendes Rohr Luft eingeblasen.

Der Fortgang der Oxydation wird durch öftere Probenahmen und Titriren des sich mehr und mehr schwärzenden Schlammes mit Eisenoxydullösung und Kaliumpermanganat (nach S. 448) (oder einfacher mittelst der maassanalytischen Wasserstoffsuperoxyd-Methode von Baumann, S. 442) beobachtet. Gegen Ende kommt die „Beendigungslauge“ hinzu, d. h. so viel Manganchlorürlösung, bis kein Mangan mehr ausgefällt wird. Es gilt, ein möglichst kalkarmes Mangansuperoxyd zu bekommen; ein Schlamm von der Zusammensetzung MnO_2. CaO giebt mit 6 HCl 2 Chlor; ein solcher von $2\,MnO_2$. CaO dagegen mit 10 HCl 4 Chlor. Im günstigsten Falle erzielt man die Verbindung $2\,MnO_2$. CaO, sog. „sauren manganigsauren Kalk“ (ohne Kalk $Mn_2O_3 = MnO_2$. MnO), so dass auf 1 Mol. $MnCl_2$ der Lauge $1\frac{1}{2}$ Mol. $Ca(OH)_2$ zugesetzt werden müssen.

Eine Oxydation dauert 4—5 Stunden, ein tüchtiger Arbeiter überwacht die ganze Regeneration, einschliesslich der Schlammprüfung. Zuweilen fällt die „Charge“ statt schwarz roth aus, infolge Bildung von Mn_3O_4, oder bei zu raschem Kalkzusatz und zu hoher Temperatur entsteht eine „steife“ Charge, Fehler, welche schwer zu verbessern sind.

Der ganze Niederschlag, „Weldonschlamm“, gelangt aus dem Thurm in ein Schlammklärbassin, von wo die Chlorcalciumlauge mit 70 Proc. des Gesammtchlors abgehoben und fortgelassen wird, während der Schlamm gewaschen in die Chlorentwickler fliesst.

---

[1]) Wir folgen hier dem zu Unterrichtszwecken vortrefflich geeigneten „Lehrbuch der technischen Chemie“ von Ost. Berlin, R. Oppenheim, **1890**, S. 102.

Man prüft den Weldon-Schlamm auf Mangansuperoxyd, Gesammt-Mangan und „Basis“, deren Bestimmungen nach Lunge[1]) wie folgt vorgenommen werden.

1. Bestimmung des Mangansuperoxydes[2]). Man stellt an demselben Tage genau den Titer der sauren Eisenlösung (S. 448) mit Halb-Normal-Chamäleon. Die verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon heissen x.

Man pipettirt hierauf 25 ccm der Eisenlösung in ein Becherglas, entnimmt 10 ccm des Manganschlammes, welcher unmittelbar vorher in der Flasche gut umgeschüttelt worden ist (Umrühren genügt nicht), spritzt die Pipette aussen ab, lässt jetzt ihren Inhalt in das Becherglas zu der Eisenlösung laufen und wäscht den inwendig hängen gebliebenen Schlamm mit der Spritzflasche nach. Nachdem sich beim Umschwenken Alles gelöst hat, wird mit ca. 100 ccm Wasser verdünnt und mit Chamäleon austitrirt; die verbrauchten Cubikcentimeter des letzteren heissen y. Die Menge des MnO_2 in Grammen pro Liter des Schlammes beträgt alsdann: $2{,}175 . (x-y)$.

Beispiel. Man habe für 25 ccm der Eisenlösung 35 ccm Chamäleon, nach Einführung von 10 ccm Manganschlamm aber nur noch 18,5 ccm Chamäleon gebraucht, so sind im Liter des Schlammes $2{,}175 . (35-18{,}5) = 35{,}88$ g MnO_2 enthalten.

2. Gesammt-Mangangehalt des Schlammes. Man entnimmt 10 ccm des letzteren mit derselben Vorsicht wie in No. 1, kocht mit starker Salzsäure bis zur Verjagung des Chlors, stumpft den Ueberschuss der Säure mit gepulvertem Marmor oder gefälltem Calciumcarbonat ab, setzt concentrirte filtrirte Chlorkalklösung hinzu, kocht einige Minuten, bis die Farbe des Ganzen stark roth wird und dabei noch überschüssiger Chlorkalk zu riechen ist, und zerstört die rothe Farbe wieder durch tropfenweisen Zusatz von Alkohol. Sämmtliches Mangan ist jetzt im Zustande von Mangansuperoxyd, welches man abfiltrit und auswäscht. Man versäume nicht zu prüfen, ob das Filtrat sich mit Chlorkalklösung noch bräunt, also noch Mangan enthält. Das Auswaschen wird fortgesetzt, bis das Waschwasser mit Jodkalium-Stärkepapier keine Reaction mehr giebt. Hierauf wirft man das Filter sammt dem Niederschlage in 25 ccm der sauren Eisenlösung (S. 448), setzt, wenn sich nicht alles Superoxyd löst, noch weitere 25 ccm der Eisenlösung zu, verdünnt mit ca. 100 ccm Wasser und titrirt mit Halb-Normal-Chamäleon zurück. Die Berechnung ist genau wie in No. 1.

3. Bestimmung der „Basis“. Unter „Basis“ versteht man alle

[1]) Handbuch der Sodaindustrie II, 826; in neuester Fassung in Lunge's Taschenbuch **1883**, 127.

[2]) Vergl. auch die auf S. 442 u. ff. besprochenen anderen Bestimmungsmethoden des Mangansuperoxydes.

Monoxyde des Schlammes, welche Salzsäure beanspruchen, aber kein Chlor abgeben. Sie kann Kalk, Eisen, Magnesia oder Mangan sein.

Man verdünnt 25 ccm (bei sehr hoher Basis 50 ccm) Normal-Oxalsäurelösung (63 g kryst. Oxalsäure in 1 l) auf ca. 100 ccm, erwärmt auf 60—80°, setzt 10 ccm Manganschlamm aus einer Pipette mit derselben Vorsicht wie in No. 1 zu und schüttelt, bis der Niederschlag rein weiss, nicht mehr gelblich erscheint, was bei obiger Temperatur sehr bald eintritt. Man verdünnt nun auf 202 ccm (die 2 ccm entsprechen dem Volum des Niederschlages und werden in einem 200 ccm-Kolben durch einen Feilstrich bezeichnet), giesst durch ein trockenes Faltenfilter und titrirt 100 ccm des Filtrats mit Normalnatronlauge zurück[1]). Die verbrauchten Cubikcentimeter Normalnatronlauge heissen z. Die Oxalsäure dient 1. zur Zersetzung mit MnO_2 in MnO und CO_2, 2. zur Sättigung des neu entstehenden MnO, 3. zur Sättigung der ursprünglich vorhandenen Monoxyde etc. incl. MnO, d. i. der „Basis"; 4. der unverbrauchte Rest ist = 2 z. Der Posten 1 ist gleich dem Posten 2, und beide zusammen gleich der Grösse x—y von der MnO_2-Bestimmung in No. 1, weil die Oxalsäure normal, das Chamäleon aber nur halbnormal ist. Der Posten 3 entspricht der ursprünglich angewendeten Menge Oxalsäure, also 25 (resp. 50) ccm, abzüglich x—y und 2 z, also ist diese Grösse w = 25 (resp. 50) — (x + 2 z) + y. Unter „Basis" versteht man nun das Verhältniss des Postens 3, ausgedrückt durch w, zu dem Posten 1, ausgedrückt durch $\frac{x-y}{2}$ (weil das Natron normal, das Chamäleon halbnormal ist); sie ist also $= \frac{2w}{x-y}$.

Beispiel. Man habe 10 ccm des regenerirten Schlammes mit 25 ccm Normaloxalsäure erwärmt, auf 202 ccm gebracht und für 100 ccm des Filtrates 1,6 ccm Normalnatron angewendet. Dies verdoppelt = 3,2 und von 25 abgezogen giebt 21,8 ccm verbrauchter Oxalsäure. Hiervon werden die Anzahl Cubikcentimeter Halb-Normal-Chamäleon abgezogen, welche beim Titriren auf MnO_2 nöthig waren, in unserem Falle 35 — 18,5 = 16,5 ccm. Es bleiben somit für die Basis 5,3 ccm. In dieselben theilt man mit $\frac{16,5}{2}$, woraus 0,642 als Zahl für die Basis sich ergiebt.

Man hat wohl zu beachten, dass es sich bei der Chlorkalkfabrikation unter Benutzung des Weldon-Processes nicht um eine Entwickelung von Chlor aus Braunstein, sondern aus stets von Neuem aus den sauren Manganlaugen regenerirtem Mangansuperoxyd in Form von Weldon-Schlamm

[1]) Man muss hier als Indicator Lackmustinctur oder Rosolsäure gebrauchen. Methylorange ist für Oxalsäure nicht verwendbar (vergl. S. 122).

handelt. Nur der bei diesem Regenerations-Processe unvermeidliche geringe Manganverlust muss in Form von Braunstein ersetzt werden.

Es sei noch erwähnt, dass man bei der Darstellung des Chlors aus dem regenerirten Mangansuperoxyd im Betriebe die Grenze der Säurezugabe und die Beendigung der Chlorentwickelung durch Beobachtung der Farbe der Flüssigkeit in den Chlortrögen verfolgt; dieselbe muss nach M. Liebig[1]) im ersteren Falle dunkel gefärbt, sie soll im zweiten klar, aber kaffeebraun sein und nicht mehr als $^1/_2$ Proc. freie Säure enthalten. Auf letztere wird mit titrirter Natronlauge — man setzt zu, bis ein bleibender Niederschlag entsteht — geprüft.

Das erhaltene Chlorgas wird, da es (im Gegensatze zu dem bei dem Deacon-Hurter-Process gewonnenen Gase) nahezu rein ist, selten geprüft.

C. Deacon-Hurter-Process[2]).

Beim Mangan-Weldon-Process gehen etwa 70 Proc. der angewendeten Salzsäure mit der Chlorcalciumlauge verloren. Das Verfahren von Deacon-Hurter, welches jetzt etwa zwei Jahrzehnte in der Technik eingeführt ist, verspricht, alles Chlor der Salzsäure nutzbar und den Braunstein entbehrlich zu machen, durch Oxydation der Salzsäure mittelst Luftsauerstoff. Diese Oxydation findet Statt bei Gegenwart von Kupferchlorid oder -sulfat (aus Sulfat entsteht dann theilweise Chlorid) bei 375—400°. Die Kupfersalze betheiligen sich nicht activ an der Reaction; man kann mit einer kleinen Menge derselben theoretisch unendlich grosse Mengen Salzsäure mit Luft oxydiren, sie wirken als „Contactsubstanz", d. h. man weiss ihre Wirkung bis jetzt nicht zu erklären. Die Reaction beginnt bei 204°, über 427° verflüchtigt sich Kupferchlorid. Andere Stoffe wirken schlechter als Kupfersalze.

Deacon-Hurter's Verfahren ist in mehreren englischen Fabriken, in Deutschland bei der Rhenania und bei Kunheim im Betriebe. Zerschlagene Ziegelsteine von Nussgrösse werden mit Kupferchloridlösung getränkt und getrocknet, dann in einen eisernen, innen ausgemauerten Zersetzungsthurm auf Zwischenlagern lose geschichtet; das aus den Sulfatöfen entweichende Salzsäuregas wird, ohne vorher durch Wasser absorbirt zu werden, mit Luft gemischt, in diesen Zersetzungsthurm geleitet, nachdem es, da seine Temperatur nicht hoch genug ist, in eisernen U-förmigen Ueberhitzern, ähnlich den Winderhitzern der Hochöfen, auf 400° erhitzt ist.

---

[1]) Post's chem.-techn. Analyse, 2. Aufl. I, 816.

[2]) Die den technischen Ueberblick dieses interessanten Processes enthaltende Einleitung ist dem von uns mehrfach citirten trefflichen Lehrbuche der technischen Chemie von Ost (S. 103) entnommen. Vergl. auch Lunge's Handbuch der Sodaindustrie II, 841—865.

Das Verfahren bietet viele Schwierigkeiten, welche im Grossen noch nicht ganz überwunden sind. Die Temperatur von 400° ist schwer festzuhalten, Flugstaub (Eisensulfat und Chlorid) macht die Thonstücke bald unwirksam, die Oxydation ist eine unvollständige, so dass der Chlorstrom zur Entfernung der unverändert gebliebenen Salzsäure Koksthürme mit Wasser und zum nachherigen Trocknen solche mit Schwefelsäure passiren muss. Dann ist das Chlorgas durch Stickstoff etc. so verdünnt (das Gas enthält nur 8—10 Proc. Chlor), dass damit Chlorkalk in den gewöhnlichen Kammern nicht erzeugt werden kann; es muss eine sehr grosse Kalkoberfläche in Etagenkammern mit kostspieligen Schieferböden durchstreichen, um absorbirt zu werden. Besser eignet sich dies Chlor aber zur Herstellung von Kaliumchlorat.

Indessen sind die Vorzüge des Deacon-Hurter-Verfahrens, namentlich die unmittelbare Verwendbarkeit der Sulfatöfengase und die Vermeidung der schädlichen verlustreichen Abfalllaugen so erheblich, dass sie zu weiteren Versuchen reizen.

Es seien hier auch noch einige auf den Deacon-Hurter-Process Bezug habende neuere Patente erwähnt.

Beim genannten Processe ist es vortheilhaft, dass das Chlorwasserstoffgas so trocken wie möglich in den Zersetzer tritt. Nach Deacon und Hurter[1]) in Widnes wird desshalb das aus dem Sulfatofen kommende Gemisch von Chlorwasserstoff und Wasserdampf erst abgekühlt und steigt dann in einem Thurm herabrieselnder concentrirter Schwefelsäure entgegen.

Die beim Deacon-Hurter-Process aus dem Zersetzungsapparate austretenden Gase enthalten immer noch etwas Chlorwasserstoff. Wenn man dies, wie gebräuchlich, durch Waschen mit Wasser entfernt, so erhält man eine wegen ihrer Verdünnung nahezu werthlose Salzsäure. Deacon und Hurter[2]) wollen nun den Chlorwasserstoff dadurch entfernen, dass sie die Gase mit Weldonschlamm in Berührung bringen, wobei natürlich die entsprechende Menge Chlor entwickelt wird. Der Weldonschlamm rinnt in einem mit Feuerstein ausgesetzten Thurm herunter, während die Gase in demselben nach oben steigen. Die unten ankommende Flüssigkeit wird nach dem Weldon-Verfahren aufgearbeitet.

Hargreaves und Robinson[3]) in Widnes beschleunigen die Zersetzung beim Deacon-Hurter-Verfahren, indem sie Chlorwasserstoffgas warm mit einer geringen Menge Kupferchloriddampf vermischen und durch den Zersetzungsapparat einer Deacon-Einrichtung führen. (Ueber die

[1]) Engl. P. 2104/1888; Biedermann's Techn.-chem. Jahrb. **1890,** 106.
[2]) Engl. P. 2311/1888; Biedermann's Techn.-chem. Jahrb. **1890,** 106.
[3]) Engl. P. 5673/1886; Biedermann's Techn.-chem. Jahrb. **1889,** 96.

Chlorkalk-Bereitung aus diesem Gase in einer besonders eingerichteten Chlorkalkkammer siehe unter technischen Details im Abschnitte „Chlorkalk".

Die bei technischen Processen entwickelte Salzsäure ist häufig zu unrein für viele Verwendungen. Dies gilt z. B. von der „Ofensäure" des Sulfatprocesses im Gegensatz zu der reineren „Pfannensäure" (vgl. S. 303); ferner von der gesammten Salzsäure bei solchen Processen, welche von vornherein in directer Berührung mit Feuergasen ausgeführt werden, wie unter anderem in Mactear's mechanischem Sulfatofen, ferner bei dem Hargreaves-Verfahren, bei manchen der neueren Verfahren zur Gewinnung von Salzsäure aus Chlorcalcium oder Chlormagnesium. Die bei den erwähnten und ähnlichen Processen abgeschiedenen salzsäurehaltigen Gase sind im Besonderen zu unrein für die Verwendung bei dem Deacon-Hurter-Process oder ähnlichen Verfahren zur Chlorbereitung wegen ihres hohen Gehaltes an fremden Gasen, besonders aber auch wegen desjenigen an Schwefelsäure, Eisensalzen, Kohlenstaub und anderen mechanischen Verunreinigungen. Die „katalytische Substanz" des Deacon'schen und ähnlicher Verfahren wird durch so verunreinigte Gase in kurzer Zeit unwirksam gemacht, und man kann desshalb bei dem gewöhnlichen Sulfatprocess nur die aus der Pfanne entweichenden Gase in den Deacon-Apparat leiten, während man die Ofengase zu flüssiger unreiner Salzsäure condensiren und anderweitig verwenden muss.

Lunge[1]) und Naef empfehlen nun, diese Säure zunächst zu flüssiger Salzsäure von starker Concentration zu condensiren. Aus dieser wird dann durch einen heissen Luftstrom ein Theil Chlorwasserstoff ausgetrieben, wobei ein für den Deacon-Hurter-Process geeigneter Luftüberschuss benutzt wird. Dies Austreiben lässt sich ohne grossen Luftüberschuss und Verdampfung von sehr viel Wasser in Trögen u. dgl. nicht ausführen, geht aber befriedigend von statten, wenn die unreine Säure in einem Thurm (besonders dem Lunge-Rohrmann'schen Plattenthurm, D. P. 35126 und 40625) dem heissen Luftstrom entgegenrieselt. Statt Luft verwendet man zweckmässig das ohnehin schon heisse und chlorwasserstoffhaltige Gas der Sulfatcalciniröfen.

Das deutsche Patent ist nach Hasenclever[2]) erloschen.

Doch wenden wir uns nun zur analytischen Betriebscontrole des Deacon-Hurter-Processes!

Das aus dem Zersetzungsapparat (Chlorentwickelungsapparat) tretende Gasgemisch besteht aus Chlor, unzersetzter Salzsäure, Wasserdampf, Stickstoff, überschüssigem Sauerstoff und Kohlensäure. Man bestimmt hiervon

---

[1]) D.R.P. 52262; Biedermann's Techn.-chem. Jahrb. **1892,** 82; Z. angew. Ch. **1890,** 340.

[2]) „Die Sodafabrikation im Jahre 1890" mitgetheilt in Chem. Z. Rep. **1891,** 179.

wirksames Chlor, Gesammtchlor (Cl und HCl) und aus beiden Daten den Grad der Zersetzung[1]), ferner den Chlorwasserstoffgehalt des Gases vor der Zersetzung nach Volumprocenten, sowie endlich den Kohlensäuregehalt des Gases.

Man verfährt bei dieser Untersuchung nach Winkler[2]) wie folgt.

Man aspirirt 5 l des zu untersuchenden Gases durch 500 ccm Natronlauge von 5° B., wobei sowohl Chlor als Salzsäure zur Absorption gelangen und verwendet je 100 ccm der Flüssigkeit für die folgenden Bestimmungen:

1. Wirksames Chlor wird nach Penot's Methode (S. 476), jedoch mit einer Arsenlösung, welche 3,486 g As_2O_3 im Liter enthält (1 ccm = 0,0025 g Cl), bestimmt.

2. Gesammtchlor (Cl u. HCl) wird bestimmt durch Titriren von 100 ccm der obigen Flüssigkeit nach beinahe völliger Neutralisation (noch ganz schwache blaue Reaction auf empfindlichem Lackmuspapier!) mit Silberlösung, von welcher 1 ccm ebenfalls 0,0025 g Cl entspricht (also ein Liter 11,972 g $AgNO_3$ enthält)[3]).

Beispiel. Die jeweils zu den beiden Bestimmungen angewendeten 100 ccm Flüssigkeit entsprechen 1 l Gas. Man habe nun gebraucht 1. 50 ccm Arsenlösung = 50 × 0,0025 = 0,125 g wirksames Chlor; 2. 100 ccm Silberlösung = 100 × 0,0025 = 0,250 g Gesammtchlor, so ergiebt sich der Grad der Zersetzung aus der Gleichung:

$$0{,}250 : 0{,}125 = 100 : x$$
$$x = 50 \text{ Proc.}$$

Auf solche Weise ermittelt man also zunächst das Maass der eingetretenen Zersetzung und das im Gase obwaltende Verhältniss zwischen Chlor und Chlorwasserstoff.

Will man nun aber ferner wissen, mit wieviel Volumenprocenten des einen und des anderen Gases das Gasgemenge den Deacon'schen Zersetzer verlässt, so hat man zunächst das Gewicht des gefundenen wirksamen Chlors in Cubikcentimeter umzurechnen. 1 ccm Cl = 0,00318 g;

---

[1]) Bekanntlich wird beim Deacon-Hurter-Process nur etwa die Hälfte der Salzsäure zu Chlor oxydirt.

[2]) Winkler's Industriegase II, S. 318 (nach einer ihm gemachten Privatmittheilung von Hasenclever).

[3]) Winkler (l. c.) bemerkt: „Wenn, wie es scheint, diese Titrirung (des gesammten Chlors) direct erfolgt, so stehen durch Bildung von Chlorsäure Fehler zu befürchten; es ist nöthig, dass die in der Flüssigkeit enthaltene unterchlorige Säure vorher reducirt werde, und desshalb dürfte es sich empfehlen, die Bestimmung des wirksamen Chlors zuerst vorzunehmen, dieselbe Flüssigkeitsprobe hierauf anzusäuern und sie, unbekümmert um ihren Arsensäuregehalt, mit Silberlösung zu titriren.

somit entsprechen die gefundenen 0,125 g Cl = 39,3 ccm Cl pro Liter nicht absorbirten Gases. Ferner berechnet man den Salzsäuregehalt, welcher ja gleichzeitig durch die vorgeschlagene Natronlauge zur Absorption gelangte, während die übrigen Gasbestandtheile, Sauerstoff und Stickstoff, den nicht absorbirbaren, direct gemessenen Gasrest ausmachten. Als Salzsäure war die Hälfte des Gesammtchlors vorhanden

$$= \frac{0{,}250}{2} = 0{,}125 \text{ g Cl} = 0{,}1285 \text{ g HCl}.$$

1 ccm HCl wiegt 0,00163 g, folglich entsprechen

0,1285 g = 78,8 ccm HCl

pro Liter nichtabsorbirten Gases. Hiernach setzte sich das Gas, wie es den Zersetzer verliess, zusammen aus:

1000,0 ccm Sauerstoff und Stickstoff,
78,8 - Chlorwasserstoff,
39,3 - Chlor

oder in Volumenprocenten ausgedrückt:

89,44 Vol.-Proc. Sauerstoff und Stickstoff,
7,04 - - Chlorwasserstoff,
3,52 - - Chlor.

3. Den Chlorwasserstoffgehalt des Gases vor der Zersetzung nach Volumenprocenten ermittelt man aus der Bestimmung des Gesammtchlors wie folgt.

Die gefundenen 0,250 g Gesammtchlor entsprechen 0,257 g oder 157,6 ccm HCl. Folglich bestand das in die Zersetzer einströmende Gas aus

1000,0 ccm Luft,
157,6 - Chlorwasserstoff,

was auf einen Salzsäuregehalt von 13,61 Vol.-Proc. führt.

Abkürzungen in der Rechnung sind üblich und haben keinen grossen Einfluss auf das Resultat. Das Gewicht eines Cubikcentimeters Chlor rundet man auf 0,0032 g, dasjenige eines Cubikcentimeters Chlorwasserstoff auf 0,0016 g ab und erspart sich endlich die Mühe, das unwirksame Chlor auf Chlorwasserstoff umzurechnen. In Anbetracht des niedrigen Atomgewichtes des Wasserstoffes setzt man das Gewicht von 1 ccm HCl gleich demjenigen von 1 ccm Cl. Bringt man bei der Berechnung des obigen Beispieles diese Kürzungen und Abrundungen in Anwendung, so ergiebt sich der Gehalt des Gases wie folgt:

Beim Austritt aus dem Zersetzer:

$$\frac{0{,}125 \text{ g wirks. Cl}}{0{,}0032} = 39{,}06 \text{ ccm} = 3{,}49 \text{ Vol.-Proc. Cl (statt 3,52)}$$

$$\frac{0{,}125 \text{ g unwirks. Cl.}}{0{,}0016} = 78{,}12 \text{ ccm} = 6{,}99 \text{ Vol.-Proc. Cl (statt 7,04)}$$

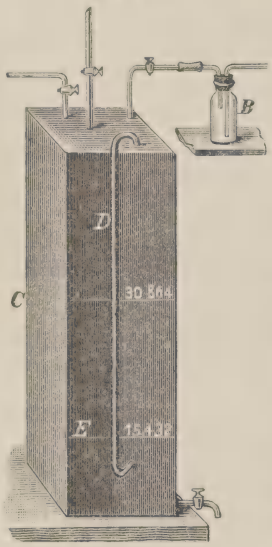
Beim Eintritt in den Zersetzer:

$$\frac{0{,}250 \text{ g Gesammt-Cl}}{0{,}0016} = 156{,}25 \text{ ccm} = 13{,}51 \text{ Vol.-Proc. HCl (statt 13,61).}$$

Auf die Anbringung der auf Druck und Temperatur bezüglichen Correctionen pflegt man zu verzichten, da der Fehler in der Hauptsache immer derselbe bleibt und man auch ohne dieselbe genügend vergleichbare Resultate erhält.

In neuerer Zeit hat Younger[1]) eine neue Methode zur Bestimmung von Chlor und Salzsäure in Deacon-Gasen angegeben. Er betont zunächst, dass die Voraussetzung, dass alles freie Chlor durch die Natronlösung in Hypochlorit umgewandelt und kein Chlorid gebildet werde, unrichtig und dass es bei Gegenwart sehr kleiner Mengen Salzsäure in den Gasen unmöglich ist, irgendwie zuverlässige Resultate zu erhalten. Nach einem anderen Verfahren lässt man durch Wasser absorbiren und eliminirt das freie Chlor mittelst Quecksilber. Wegen der stets im käuflichen Quecksilber vorhandenen Verunreinigungen erhielt Verf. immer unrichtige Resultate. Die Methode des Verf.'s, welche sehr genaue Resultate giebt, beruht auf Absorption der Gase durch eine Lösung von arseniger Säure, wobei Verf. sich eines Aspirators bedient, der directe Ablesung des Gewichtes Chlor in der Raumeinheit des Gases gestattet. Durch Titration derselben Flüssigkeit mit Silbernitrat erfährt man dann den etwaigen Gehalt des Gases an Chlorwasserstoff.

Fig. 58.



Zur Absorption dient ein Cylinder von 20 Zoll (1 engl. Zoll = 2,54 cm) Höhe und 7—8 Zoll Durchmesser. Die Röhre, durch welche die Gase eintreten, ist an ihrem unteren, nach aufwärts gebogenen Ende mit einem dünnen Baumwolltuch umwickelt, damit das Gas in feine Bläschen vertheilt wird. Zugleich ist Sorge zu tragen, dass die Zuleitungsröhre in der Achse des Cylinders steht, damit nicht die Gasblasen an der Seite des Cylinders aufwärts gehen. Der mit 100 ccm einer wässerigen Arsenigsäurelösung, von welcher 1 ccm 0,15432 grain (1 grain = 0,0648 g) Chlor entspricht, beschickte Cylinder schliesst sich an das in der Abbildung sichtbare Fläschchen, welches eine Lösung von etwa 1 g Jodkalium in Wasser enthält. Die Arseniklösung wird durch sehr wenig Indigcarmin blau ge-

[1]) J. Soc. Chem. Ind. **1889,** 88; Chem. Z. Rep. **1889,** No. 16.

färbt. An dem Aspirator ist ein Raum von 1 Cubikfuss (0,0283 cbm) in beliebig viele, z. B. 112 Theile getheilt. An der einen Seite des Wasserstandsglases sind die Ablesungen für die grains Chlor pro 1 Cubikfuss Gas, während an der anderen Seite auf denselben Linien das entsprechende Volum der durchgesaugten Gasmengen angegeben ist. Bei Beendigung eines Versuches wird zunächst in dem Jodkalium Jod frei und gleich darauf das Indigcarmin gebleicht, worauf man die Aspiration unterbricht und abliest. Bezeichnet z. B *E* 1 Cubikfuss und steht das Wasser bei Beendigung des Versuches auf *E*, so enthält 1 Cubikfuss Gas 15,432 grains Chlor. Steht das Wasserniveau auf $^1/_2$ Cubikfuss, so enthält das Gas 30,864 grains Chlor pro 1 Cubikfuss u. s. f.

Zur Bestimmung der Salzsäure titrirt man nach der Aspiration 10 ccm der gebrauchten Arseniklösung mit $\frac{n}{10}$-Silbernitrat. Enthielt das Gas keine Salzsäure, so sind 28,2 ccm der Lösung erforderlich, und zwar für die aus dem Chlor erzeugte Salzsäure. Die über 28,2 ccm hinaus nöthige Menge Silbernitrat entspricht der in dem Gase vorhandenen Salzsäure.

Das in der Jodkaliumflasche frei gewordene Jod entspricht etwa 0,2—0,3 grains Chlor. Die Vorlage von Jodkalium ist als Indicator nicht nöthig und dient im Wesentlichen nur, um zu sehen, ob die Aspiration nicht zu schnell erfolgt und Chlor unabsorbirt aus der Arseniklösung entweicht.

In einer weiteren Mittheilung giebt Younger[1]) folgende Anleitung zur Untersuchung der Deacon-Gase: Man saugt eine bestimmte Gasmenge zunächst durch gewogene Flaschen mit conc. Schwefelsäure (Gewichtszunahme-Wasser), hierauf durch ein Rohr mit Arseniklösung zur Absorption von Chlor und Chlorwasserstoff (wie oben) und zuletzt durch einen Sauerstoffabsorptionsapparat.

4. Die Kohlensäurebestimmung[2]) ist wesentlich, da die Anwendung eines kohlensäurehaltigen Chlorgases zur Darstellung von Chlorkalk die Erzeugung eines hochgradigen Productes unmöglich macht[3]).

Man leitet nach Hasenclever ein bestimmtes Gasvolumen durch ammoniakalische Chlorbariumlösung, nachdem es vorher, um die Salzsäure zu entfernen, eine mit Wasser beschickte Waschflasche passirt hatte. Nach beendeter Absorption wird die Flüssigkeit erhitzt, das kohlensaure Barium abfiltrirt und mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen, worauf man es entweder direct glüht und wägt, oder es in Chlorwasserstoffsäure auflöst und in schwefelsaures Barium überführt. Aus dem Gewichte des geglühten

[1]) J. Soc. Chem. Ind. **1890,** 159.

[2]) Winkler, Untersuchung der Industriegase (1876) II, 368.

[3]) Vergl. Hurter „Beitrag zur Technologie des Chlorkalks", Dingl. **223,** 417; **224,** 71; Wagner's Jahresber. **1877,** 322.

Niederschlages berechnet man die Kohlensäure in Grammen (1 g $BaSO_4$ = 0,1888 g CO_2) und stellt die Vergleiche mit je 20 Liter in den Aspirator übergetretenen Gases an.

D. Kalkstein, gebrannter und gelöschter Kalk

finden sich in dem entsprechenden späteren Abschnitte dieses Bandes (unter „Mörtelindustrie").

Hier seien einige Mittheilungen über die Beurtheilung der Brauchbarkeit eines Kalkes zur Chlorkalkfabrikation gemacht, wobei wir den Angaben von Lunge[1]) folgen.

Der zur Fabrikation von Chlorkalk bestimmte Kalk muss von ganz besonderer Reinheit sein, und hängt davon zum grossen Theile die Möglichkeit ab, starken und haltbaren Chlorkalk zu fabriciren. Dazu gehört einmal, dass der angewendete Kalkstein den hinreichenden Grad von Reinheit habe, zweitens, dass derselbe so gut wie möglich gebrannt sei. Um das letztere, unentbehrliche Erforderniss zu erfüllen, ziehen die meisten Fabrikanten es vor, ihren Kalk selbst zu brennen. Diejenigen von Lancashire sind in der glücklichen Lage, von Buxton in Derbyshire einen gebrannten Kalk beziehen zu können, welcher nicht nur ungemein rein ist und ihnen täglich per Eisenbahn frisch auf den Fabrikhof geliefert wird, sondern auch die sehr angenehme Eigenschaft besitzt, dass beim Löschen desselben die nicht durchgebrannten Theile desselben als steinige Stücke (yelks) zurückbleiben, so dass das feinpulverige Kalkhydrat fast gar nicht mit Calciumcarbonat verunreinigt ist. Die meisten Aetzkalke sind aber nicht so gutartig, und nur eigenes Brennen derselben vermag dem Fabrikanten genügende Sicherheit in Bezug auf ihren Gehalt an Kohlensäure zu gewähren.

Der zum Chlorkalk zu verwendende Kalkstein muss schon darum möglichst frei von in Säuren unlöslichen Bestandtheilen, z. B. Thon, Sand etc. sein, weil diese natürlich nicht in Chlorkalk übergehen und also nur bei Freisein davon das Product seine möglichste Stärke erreichen kann. Auch klärt sich thonhaltiger Chlorkalk beim Auflösen sehr schwer ab und wird desshalb von Bleichern, Papierfabrikanten etc. verworfen. Da ferner die Consumenten stets eine vollkommen weisse Waare verlangen, so darf der Kalkstein so gut wie gar kein Eisen und Mangan enthalten; auch sollen diese Metalle seiner Haltbarkeit schaden, was aber nicht bestimmt ausgemacht ist. Auch einen Gehalt an Magnesia sieht man sehr ungern im Kalksteine, weil dies durch die grosse Zerfliesslichkeit des Chlormagnesiums den Chlorkalk weniger haltbar machen soll; zwar wird dies von manchen Seiten bestritten, aber sicher ist es, dass

[1]) Handbuch der Sodaindustrie II, 756.

z. B. am Tyne die dort brechenden magnesiahaltigen Kalksteine aus der Kohlenformation und dem Zechstein für ganz untauglich zur Chlorkalkfabrikation befunden worden sind. Eine Dunkelfärbung des Kalksteines durch organische, bituminöse Substanzen ist dagegen ganz unschädlich, da diese beim Brennen vollständig zerstört werden.

In Balard's „Rapports du Jury international" (7, 49) findet sich die Angabe, dass es mehr auf die physikalischen als auf die chemischen Eigenschaften des Kalksteins ankomme, ob er sich gut zum Chlorkalk eigne oder nicht; ein reiner, aber krystallinischer Kalkstein sei sehr schlecht dafür, während man in Chauny einen Kalkstein mit mehr als 2 Proc. Kiesel und Thon vorziehe. Diese Angabe widerspricht aller Erfahrung. Lunge hat nie schöneren und stärkeren Chlorkalk (von 39 bis 40 Proc. bleichendem Chlor) gemacht, als mit einer Schiffsladung von ganz deutlich krystallisirtem, fast kalkspathähnlichem Kalkstein von Nord-Irland, welche ihm zufällig in die Hände gekommen war. In Chauny, welches Balard citirt, machte man übrigens, wenigstens zur Zeit, wo Lunge in der englischen Grossindustrie thätig war, in der Regel keinen 35 procentigen, sondern nur 20 bis 30 procentigen Chlorkalk, was schon eher mit so unreinem Kalkstein angeht.

Es scheint nach Lunge allerdings, von Uebertreibungen abgesehen, festzustehen, dass auch die physikalischen Eigenschaften eines Kalksteines, beziehungsweise des daraus gebrannten Kalkes, erheblichen Einfluss auf die Fabrikation von Chlorkalk aus demselben haben. Die „fetten" Kalke, welche sich rasch löschen und zu einem feinen, leichten Pulver zerfallen, absorbiren das Chlor viel rascher als die „mageren" Kalke, welche beim Löschen ein sandiges Pulver geben, selbst wenn die Analyse beide als fast rein erweist und keinen Unterschied zwischen ihnen wahrnehmen lässt. Auch hält sich der Chlorkalk aus fettem Kalk viel besser, als der aus magerem Kalk; letzterer enthält mehr chlorsaure Salze und neigt mehr zur Zersetzung unter Ausgebung von Gasen; doch zieht ersterer leichter Feuchtigkeit aus der Luft an und wird schmierig[1]).

In England wendet man für Chlorkalk ausser dem schon genannten Kalk von Buxton namentlich den nordfranzösischen, der Kreide nahestehenden Kalkstein von dem Seineufer unterhalb Rouen an, welcher von den Kohlenschiffen vom Tyne als Ballast zurückgenommen und daher zu sehr billigem Preise verkauft wird. Dieser Kalkstein, gewöhnlich „French cliff" genannt, ist ungemein rein; er giebt oft gar keine Reaction auf Eisen und lässt nur Bruchtheile eines Procentes an in Säure unlöslichen Bestandtheilen. Man prüft ihn ausserdem durch Schaben mit dem Messer, wobei er ein unfühlbares, durchaus nicht grandiges Pulver geben soll. Man ge-

[1]) Wright, Chem. N. **16,** 126.

winnt daraus aber einen viel lockereren Chlorkalk als mit eigentlichen Kalksteinen, wie mit denen von Buxton oder Nord-Irland, so dass man etwa ein Fünftel mehr Fastage dafür braucht. Auch setzen sich die Lösungen des aus „Cliff“ gemachten Chlorkalks nicht so schnell ab, wie die von Kalkstein-Chlorkalk; namentlich ziehen die Bleichereien den letzteren vor, während die Papierfabriken oft den Chlorkalk aus der nordfranzösischen Kreide lieber haben.

E. Chlorkalk.

Allgemeines. a) Theoretisches etc. Auch in einem Handbuche der chemisch-technischen Untersuchungen wollen wir bei kurzer Besprechung einiger wichtiger Eigenschaften des Chlors die so interessante Beobachtung von V. Meyer nicht übergehen, dass das Volumgewicht dieses Gases (nach Bunsen = 2,4482) von 800 bis 1200° abnimmt und von da bis zu der höchsten Versuchstemperatur (1567°) constant = 1,60 bis 1,66 bleibt, d. h. genau zwei Drittel des gewöhnlichen Volumgewichtes. Nach V. Meyer besteht also entweder ein Atom Chlor (35,5) aus drei Atomen eines neuen Elementes mit dem Atomgewicht $\frac{35,5}{3} = 11,8$, was man „Chlorogen“ nennen und als dreiwerthig ansehen könnte.

Chloratom $\begin{matrix} Cg \\ \| \\ Cg \end{matrix} \!\!>\!\! Cg -$ Chlormolekül $\begin{matrix} Cg \\ \| \\ Cg \end{matrix} \!\!>\!\! Cg - Cg \!\!<\!\! \begin{matrix} Cg \\ \| \\ Cg \end{matrix}$

Bei über 1200° würden also zwei solche Chlormoleküle in drei Moleküle

$$\begin{matrix} Cg - Cg \\ \| \quad\;\; \| \\ Cg - Cg \end{matrix}$$

zerfallen.

Oder aber wäre das Chlor das Superoxyd eines hypothetischen Elementes „Murium“. Und man hätte dann die Salzsäure als Sauerstoffsäure anzusehen:

$\begin{matrix} Mu \\ Mu \end{matrix} > O$ Muriumoxyd oder Salzsäureanhydrid

$MuOH$ Salzsäure.

In höherer Temperatur würden sich dann 2 Volumina Muriumsuperoxyd (d. h. unser heutiges Chlor) spalten in 2 Volumina Muriumoxyd (Mu_2O) und 1 Volumen O_2.

Schon auf S. 439 wurde erwähnt, dass man in neuerer Zeit verdichtetes Chlor fabrikmässig herstellt und versendet. In wasserfreiem Zustande verdichtet sich Chlor selbst bei — 40° noch nicht, dagegen unschwer unter

einem Druck von 4 at. bei gewöhnlicher Temperatur. Dieses flüssige Chlor ist eine klare, gelbe Flüssigkeit von 1,33 Volumgewicht, welche bei — 90° noch nicht fest wird und bei Blutwärme unter gewöhnlichem Druck siedet.

Ganz trockenes Chlor ist ohne Wirkung auf trockenes Lackmuspapier. Die Anwendung des Chlors, resp. des Chlorkalkes beruht auf seiner organische Farb-, Riech- und Ansteckungsstoffe zerstörenden Eigenschaft, die es zu einem sehr schätzbaren Bleich- und Desinfectionsmittel macht.

Die Chlorbleiche (von Baumwolle und Leinen) an der Luft beruht auf der langsamen Entbindung von unterchloriger Säure aus Chlorkalk durch die Kohlensäure der Luft.

Versetzt man Chlorkalk mit überschüssiger Säure, so entwickelt er das gesammte ihm zugeführte Chlor wieder im freien Zustande:

$$Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2SO_4H_2 = 2SO_4Ca + 2H_2O + 4Cl.$$

Diese 4 Cl waren aber auch zur Bildung der gleichen Menge Chlorkalk gebraucht worden nach der Formel:

$$2Ca(OH)_2 + 4Cl = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2H_2O.$$

Versetzt man verdünnte Chlorkalklösungen mit der gerade erforderlichen Menge Schwefelsäure (nicht Salzsäure), so wird nur unterchlorige Säure frei, deren bleichende Wirkung jenen vier Atomen Chlor gleichwerthig ist: Cl_2O bezw. $2ClOH = 4Cl$.

Der Geruch des Chlors ist äusserst erstickend; es ruft schon in geringen Mengen eingeathmet Schnupfen und überhaupt Reizungen der Schleimhäute, Husten, Erstickungszufälle, Erbrechen und bei öfterem Einathmen Blutspeien hervor. Als Gegenmittel wird das Einathmen von Schwefelwasserstoff, Weingeistdampf oder Aetherdampf, von Bolley Anilin empfohlen; die Arbeiter in England gebrauchen dagegen nach Lunge[1]) Rum als innerliches Mittel.

1 Volumen Wasser absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur etwa sein $2\frac{1}{2}$ faches Volumen Chlor (genau 2,37 Volumina bei 15°).

Auch über die chemische Constitution des Chlorkalkes[2]) dürfen wir nicht stillschweigend hinweggehen.

Balard[3]) kam 1835 nach Entdeckung der unterchlorigen Säure und in Folge seines Studiums der alkalischen Hypochlorite zu der Ueberzeugung, dass der Chlorkalk eine Verbindung oder eine Mischung in äquivalenten Verhältnissen von Calciumhypochlorit und Chlorcalcium sei, also $CaO_2Cl_2 + CaCl_2$, gemischt mit einem Ueberschusse von Kalkhydrat.

---

[1]) Handbuch der Sodaindustrie II, 703.

[2]) Vergl. hierüber Lunge's Handbuch der Sodaindustrie II, 710—722, welche Quelle wir im Folgenden mehrfach benützt haben.

[3]) Ann. chim. phys. [2] **57**, 225.

Durch Gay-Lussac[1]) wurde diese Formel durch neue Gründe bestätigt, und bis auf die letzten Jahre nahm man fast allgemein an, dass nicht nur die Lösungen des Chlorkalkes, sondern auch der feste Chlorkalk ein solches Gemenge seien. Für die Bildung des Chlorkalkes hatte man dann die einfache Formel:

$$2\,Ca(OH)_2 + 4\,Cl = Ca(O\,Cl)_2 + Ca\,Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Und diese Formel findet man auch jetzt nach den Arbeiten von Stahlschmidt und von Lunge (siehe unten) noch sehr häufig in den Lehrbüchern der Chemie adoptirt.

Diese Ansicht wurde jedoch durch zwei Umstände erschüttert, welche man auf die Länge nicht übersehen konnte, nämlich erstens, dass sich freies Chlorcalcium in dem Chlorkalk nicht entfernt in so grossen Mengen durch Zerfliesslichkeit, Auflöslichkeit in Alkohol etc. nachweisen liess, als es jene Formel forderte; zweitens, dass die Formel den notorischen Umstand nicht erklärte, dass ein fester Chlorkalk ohne eine grosse Menge freien Kalkhydrates nicht zu erhalten war[2]). Daraus gingen nun eine ganze Reihe anderer Ansichten und Formeln hervor, auf welche wir hier durch Anführung der Literaturcitate[3]) verweisen wollen.

[1]) Ann. chim. phys. [3] **5**, 273.

[2]) Stahlschmidt (siehe weiter unten) hat für diese Erscheinung zuerst eine einleuchtende Erklärung gegeben.

[3]) Bolley (Chem. Centralbl. **1859**, 601); R. Fresenius (Ann. Chem. Pharm. **118**, 317; Wagner's Jahresber. **1861**, 178); Crace-Calvert (Ann. chim. phys. [4] **27**, 121; Wagner's Jahresber. **1872**, 266); Kolb (C. r. **75**, 380; Wagner's Jahresber. **1873**, 278); Odling (Handbuch d. Chemie, deutsche Ausgabe I, 59) (siehe weiter unten die Arbeit von Lunge); Kolb (C. r. **65**, 530; Wagner's Jahresber. **1868**, 207); Davis (Chem. News **27**, 225); Goepner (Dingl. **209**, 204; Wagner's Jahresber. **1873**, 275); Schorlemmer (Ber. **6**, 1509), Goepner (Ber. **7**, 270), Schorlemmer (Ber. **7**, 682), Frederking (Chem. Centralbl. **1876**, 429), Richters und Junker (Dingl. **211**, 31; Wagner's Jahresber. **1874**, 325); Tschigianjanz, Fricke und Reimer (Dingl. **192**, 297; Wagner's Jahresber. **1869**, 208), F. K. (Dingl. **211**, 461; Wagner's Jahresber. **1874**, 334), Richters und Junker (Dingl. **212**, 339), Wolters (J. prakt. Chem. **1874**, X, 128; Wagner's Jahresber. **1874**, 342) [sehr werthvolle und ausführliche Abhandlung]; Opl (Dingl. **215**, 233, 325; Wagner's Jahresber. **1875**, 429), Limpach (Chem. Centralbl. **1876**, 257), Kopfer (Ann. Chem. Pharm. **177**, 314), Wolters (Ann. Chem. Pharm. **179**, 246); Stahlschmidt (vorläufige Notiz in Ber. **8**, 869; ausführlich Dingl. **221**, 243 u. 335 und Wagner's Jahresber. **1876**, 407) (die Besprechung dieser wichtigen Arbeit siehe S. 465), Hurter (Dingl. **223**, 428). Bis zu diesem Citate findet sich eine kurze, aber erschöpfende Besprechung und Kritik aller vorgenannten Abhandlungen in Lunge's Sodaindustrie (II, 710—722). Konigl-Weisberg (Ber. **12**, 346; Wirkung von Cl auf Barythydrat), Lunge und Schaeppi (Dingl. **237**, 63; Chem. Ind. **3**, 289); Lunge und Schoch (Ber. **1887**, 1474).

Von allen diesen Arbeiten sind am bemerkenswerthesten diejenigen von Stahlschmidt[1]), von Odling[2]) und von Lunge und Schoch[3]), welche wir hier nochmals, der rascheren Orientirung halber, citiren.

Nach Stahlschmidt bildet sich der Chlorkalk nach folgender Gleichung:

$$3\,Ca(OH)_2 + 4\,Cl = 2\,Ca\,H\,Cl\,O_2 + Ca\,Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Derselbe ist also Kalkhydrat, in welchem ein Atom Wasserstoff durch Chlor vertreten ist: $Ca\begin{cases}OH\\OCl\end{cases}$.

In Berührung mit Wasser (beim Auflösen) zersetzt sich diese Verbindung in $Ca(OCl)_2$ und $Ca(OH)_2$.

$$2\,Ca\,H\,Cl\,O_2 = Ca(OCl)_2 + Ca(OH)_2.$$

Durch diese Hypothese wurde zum ersten Male in genügender Weise die unvermeidliche Anwesenheit von Aetzkalk im Chlorkalk erklärt.

Nach Stahlschmidt bildet (was vorher nicht allgemein anerkannt wurde) auch absolut trockenes Kalkhydrat Chlorkalk, und sogar mit Aetzkalk gemischtes Kalkhydrat im Verhältniss des Hydratgehaltes. Bei 100° getrocknetes Kalkhydrat ist weniger activ als über Schwefelsäure getrocknetes; ein sich träge löschender Aetzkalk ist weniger zur Chlorkalkdarstellung geeignet, als ein sich rasch löschender Kalk. — Bei gut geleiteter Operation, langsamer Zuführung des Chlors und Abkühlung des Absorptionsgefässes erhält man alles Chlor als wirksames; bei zu rascher Zuführung von Chlor, wobei die Masse sich erhitzt, bleibt das wirksame Chlor um mehrere Procente hinter dem Gesammt-Chlor zurück. In drei Versuchen erhielt er aus 100 Kalkhydrat

163,99 Chlorkalk mit 39,06 % wirksamem Chlor u. 39,02 % Gesammt-Chlor.
164,28 „ „ 38,85 - „ „ „ 39,12 - „ „
164,9 „ „ 38,91 - „ „ „ 39,37 - „ „

Die von Stahlschmidt aufgestellte Formel (siehe oben) würde 163,96 Chlorkalk mit 39,01 wirksamem Chlor ergeben, was also mit obigen Resultaten sehr gut stimmt.

Die Thatsache, dass Chlorkalke (namentlich im kleineren Maassstabe) dargestellt werden können, die über 40 Proc. wirksames Chlor enthalten, erklärt Stahlschmidt folgendermassen: Der trockene, reine Chlorkalk zersetzt sich durch Wasser unter Bildung von Calciumhypochlorit und Kalkhydrat (siehe oben die zweite Zersetzungsgleichung) und dieses letztere bildet dann mit weiter zutretendem Chlor wieder Chlorkalk nach der

[1]) Dingl. **221,** 243 u. 335.
[2]) Handbuch der Chemie, deutsche Ausgabe I, 59.
[3]) Ber. **1887,** 1474.

ersten Zersetzungsgleichung. Bei Anwendung von feuchtem Chlor kann daher ein Theil der Verbindung $2\,CaHClO_2$ in $CaCl_2O_2$ und CaH_2O_2 zerlegt, und das Kalkhydrat gleich darauf wieder in $CaHClO_2$ übergeführt werden. Die bei der Bildungsreaction (nach der ersten Gleichung) frei werdenden 2 Mol. Wasser, welche namentlich von dem Chlorcalcium zurückgehalten werden, können zu obiger Zersetzung dienen, und man würde schliesslich nach der Formel:

$$2\,Ca(OH)_2 + 4\,Cl = Ca\,Cl_2\,O_2 + Ca\,Cl_2 + 2\,H_2\,O$$

ein Gemenge von gleichen Molekülen Calciumhypochlorit und Chlorcalcium erhalten, welches unter Abrechnung des aus dem feuchten Chlor aufgenommenen Wassers 48,96 Proc. wirksames Chlor enthielte. Bis dahin kann man nach Stahlschmidt theoretisch gehen (in der Praxis kann man dies nur bei Bleichflüssigkeit). In dem fabrikmässig bereiteten Chlorkalk, welcher aus Kalkhydrat mit 8 Proc. (?) überschüssigem Wasser bereitet werde, finde sich wahrscheinlich neben dem $CaHClO_2$ auch noch fertiges Calciumhypochlorit in wechselnden Mengen.

Die theoretische Grenze für $CaCl_2O_2 + CaCl_2$ liess sich durch Zusatz von Chlorwasser zu in Wasser suspendirtem Kalkhydrat erreichen. Stahlschmidt schliesst sich desshalb der Ansicht an, dass in der Chlorkalklösung Calciumhypochlorit enthalten sei. Die öfters bestrittene Angabe, von Kolb, dass feuchter Chlorkalk auch durch Kohlensäure unter Entwickelung von unterchloriger Säure zersetzt werde, bestätigt Stahlschmidt durch im Grossen bei der Bereitung von Chlorkalk nach Deacon-Hurter gemachte Erfahrungen.

Der Aetzkalk, welcher nach Stahlschmidt's obiger Zersetzungsgleichung theoretisch 15,38 Proc. betragen sollte, zeigte sich 15,29 bis 15,67 Proc.; das Chlor des nach seiner Gleichung entstehenden Chlorcalciums (bestimmt nach Versetzen mit schwefliger Säure, wodurch Calciumsulfat gebildet wird und sämmtliches Chlor der $CaHClO_2$ in Salzsäure übergehen muss, welche durch Erhitzen verjagt wird, so dass nur das Chlor des Chlorcalciums zurückbleibt) fand sich, statt 30,49, factisch gleich 29,88 bis 30,74 Proc. Alles stimmt also zu der Formel

$$Ca\,H\,Cl\,O_2 + Ca\,Cl_2 + 2\,H_2\,O.$$

Die 2 Mol. Wasser werden bei verhältnissmässig niedriger Temperatur verjagt (gefunden 9,41 und 10,01 statt 9,89 Proc.); das dritte in dem ursprünglich angewendeten Kalkhydrat enthaltene Molecül Wasser wird aber selbst bei Rothglut nicht in Freiheit gesetzt, bei welcher Temperatur sowohl Kalkhydrat als Chlorcalcium ihr Wasser leicht und schnell abgeben, muss also einen wesentlichen Bestandtheil des Chlorkalkes ausmachen. Beim Erhitzen mit Soda kann man aber alle 3 Mol. Wasser austreiben, unter Bildung von Calciumcarbonat, Chlornatrium und freiem Sauerstoff.

Bei höherer Temperatur verlor der Chlorkalk noch Chlor und zwar bei 120° 4,6 Proc., beim Erhitzen über der Lampe im Kugelrohr 10,85 und 11,60 Proc., neben Wasser und Sauerstoff. Die hierbei eintretenden Vorgänge und Umsetzungen sind noch nicht zu deuten; doch steht fest, dass bei höherer Temperatur, wobei Chlorkalk zu einem leichtflüssigen klaren Glase schmilzt, eine Verbindung entsteht, die noch Wasserstoff enthält.

Auch nach Stahlschmidt's Theorie bildet also Chlorcalcium einen integrirenden Bestandtheil des Chlorkalkes (30,49 Proc. freies Chlorcalcium mit 19,5 Proc. Chlor). Diese Theorie würde — wie Lunge (l. c.) betont — also unmöglich, wenn es feststände, dass trockener Chlorkalk durch trockene Kohlensäure vollständig oder doch grösstentheils zersetzbar ist, ein Factum, welches von mehreren früheren Beobachtern behauptet, dann allerdings wieder bestritten, aber in neuerer Zeit wieder von Parnell und namentlich von einem sehr competenten und darin ganz unbefangenen Beobachter, Hurter[1]), wiederum auf Grund von Versuchen constatirt worden ist. Bei Hurter's Versuchen zeigte der durch Kohlensäure zersetzte Chlorkalk nur noch 1,5 Proc. Chlor als bleichende Verbindung, daneben noch 4,25 — 4,6 — 6,0 Proc. Chlor als Chlorat und durch dessen Bildung nothwendig erzeugtes Chlorcalcium, und nur noch 5 Proc. — 0,7 Proc. — 3,39 Proc. Chlor als davon unabhängiges Chlorcalcium.

Die Bildung des Chlorats erklärt sich leicht durch die bekannte Erscheinung, dass, wenn freies Chlor auf nasses Calciumcarbonat wirkt, viel unterchlorige Säure entsteht, welche sich sehr rasch in Chlorsäure umwandelt; daher findet sich auch in kohlensäurereichem Chlorkalk immer Chlorat, in gutem Chlorkalk keines. Hieraus und aus der von ihm beobachteten Thatsache, dass ein schwacher (27 bis 29proc.) Chlorkalk beim Erhitzen bis zum Glühen fast oder gar kein Chlor verliert, während beim Glühen von starkem Chlorkalk immer noch 27 bis 28 Proc. Chlor zurückbleiben, schliesst Hurter, dass der Chlorkalk eine eigenthümliche Verbindung sei und in ihm kein fertig gebildetes Chlorcalcium vorkomme.

Lunge[2]) und Schoch wiesen nach den Publikationen von Stahlschmidt nach, dass die Zusammensetzung des Chlorkalkes nicht die von letzterem, bezw. Dreyfuss angenommene $2\,Ca{<}^{OH}_{OCl} + Ca\,Cl_2$ ist, sondern der Formel $Ca{<}^{Cl}_{OCl}$ entspricht. Eine gleichmässige Spaltung des sogenannten nutzbaren Kalkes im Chlorkalk in eine lösliche und unlösliche Hälfte findet nicht statt.

Allerdings widerspricht dieser Doppelsalz-Formel die Existenz eines

[1]) Dingl. **223,** 428.

[2]) Ber. **1887,** 1474.

Bleichlithions, welches bei der Einwerthigkeit des Lithiums nur die dualistische Formel Li OCl + Li Cl haben kann.

Lunge fand in sehr sorgfältig zubereitetem Chlorkalk[1]):

Bleichendes Chlor	= 40·08 %	mit	31·64 Ca O
Chlor als Chlorcalcium	= 1·27 -	-	1·00 -
Chlor als Chlorat	= 0·20 -	-	0·11 -
CO_2	= 1·24 -	-	1·58 -
		Zusammen	34·33 % Ca O

Der Gesammtkalk betrug 40,71 Proc., mithin waren 6,41 Proc. Ca O als Hydrat, d. h. nach Abzug des Carbonats $^1/_6$ des Ganzen vorhanden. Möglicherweise ist der Aetzkalk im Chlorkalk als basisches Calciumhypochlorit oder als Calciumoxychlorid vorhanden.

Ueber das Verhältniss, in welchem Chlorkalk beim Aufbewahren bei verschiedenen Temperaturen sein wirksames Chlor verliert — eine für die Praxis nicht unwichtige Frage — hat Pattinson[2]) eingehende Versuche angestellt. Zunächst wurde constatirt, dass der Verlust derselbe ist, ob der Chlorkalk in Flaschen oder in 6 Ctr.-Fässern aufbewahrt wird. Es wurde daher der Chlorkalk in Flaschen von ca. 120 g Inhalt aufbewahrt, welche mit ungesiegelten Korken verschlossen waren. Die Flaschen wurden 12 Monate lang in grösseren Behältern einer Temperatur von 60—80° F. (15,5—26,6° C.) ausgesetzt und in jedem Monat Proben des Chlorkalks auf ihren Gehalt an wirksamem Chlor, Chlorid und Chlorat untersucht.

Zur Ermittelung des wirksamen Chlors wurde mit eingestellter, arseniger Säure titrirt. Der Gehalt an Chlor in Form von Chlorid wurde ermittelt, indem man in einer Probe das wirksame Chlor mit Arsenigsäurelösung reducirte, mit Salpetersäure in der Kälte leicht ansäuerte, mit Calciumcarbonat neutralisirte und mit eingestelltem Silbernitrat titrirte. Die Differenz zwischen der Menge des so gefundenen und des wirksamen Chlors gab das als Chlorcalcium vorhandene Chlor. Um das als Chlorat vorhandene Chlor zu ermitteln, versetzte man eine in Wasser vertheilte Chlorkalkprobe mit einer Lösung von schwefliger Säure, erhitzte zum Sieden, gab, nachdem der Ueberschuss an schwefliger Säure vertrieben war, behufs vollständiger Entfernung der letzteren 2—3 Tropfen Salpetersäure hinzu, neutralisirte mit Calciumcarbonat und titrirte mit Silberlösung. Die

[1]) Es sei hier noch eine Vorsichtsmassregel für diejenigen mitgetheilt, welche sich zum Zwecke eigener Untersuchungen einen möglichst reinen Chlorkalk darstellen wollen. Man versäume nie — abgesehen von den schon früher (S. 465) erwähnten sonstigen Cautelen — von dem fertigen, kein Chlor mehr absorbirenden Chlorkalk durch Saugen mit der Wasserluftpumpe mechanisch absorbirtes Chlor zu entfernen, bevor man zur Analyse schreitet.

[2]) J. Soc. Chem. Ind. **1888**, 188, Chem. Z. Rep.

Differenz zwischen dem so ermittelten Gesammtchlor und der Summe aus dem wirksamen und dem in Form von Chlorid vorhandenen Chlor gab die im Chlorat befindliche Chlormenge.

Nachstehend die Resultate der Analysen der bei 70° F. und 80° F. aufbewahrten Chlorkalkproben:

Datum 1887	Proben, gehalten bei ca. 70° F.				Proben, gehalten bei ca. 80° F.			
	Wirksames Chlor	Chlor als Chlorid	Chlor als Chlorat	Gesammtes Chlor	Wirksames Chlor	Chlor als Chlorid	Chlor als Chlorat	Gesammtes Chlor
11. Januar	36·10	0·14	0·09	36·33	36·10	0·14	0·09	36·33
11. Februar	35·10	1·14	0·09	36·33	34·60	1·64	0·09	36·33
11. März	34·20	2·04	0·09	36·33	33·20	3·04	0·09	36·33
13. April	33·70	2·63	nichts	36·33	30·70	5·88	Spur	36·58
12. Mai	33·25	3·08	nichts	36·33	30·00	6·75	Spur	36·75
13. Juni	31·60	4·21	nichts	35·81	26·00	9·90	0·60	36·50
15. Juli	30·90	4·91	nichts	35·81	26·10	9·88	0·60	36·58
15. August	31·10	4·45	0·26	35·81	21·70	13·34	0·86	35·90
14. September	29·90	4·80	0·34	35·04	20·30	14·40	1·20	35·90
13. October	29·30	5·91	0·43	35·64	17·80	16·39	1·45	35·64
14. November	29·00	5·61	0·43	35·04	20·60	14·01	1·29	35·90
13. December	28·30	6·91	0·43	35·64	19·10	15·17	1·37	35·64

Aus der Summe seiner Versuche zieht Verf. den Schluss, dass das wirksame Chlor im Chlorkalk im Verhältniss zu der Zeit und der einwirkenden Temperatur abnimmt, dass aber fast die gesammte Menge des ursprünglich vorhandenen Chlors in der einen oder anderen Form mit dem Chlorcalcium verbunden bleibt.

Um die Frage zu beantworten, ob ein Chlorkalk von geringerem Gehalte an wirksamem Chlor überhaupt jemals den geforderten üblichen Gehalt von 35 Proc. hatte, genügt es in den meisten Fällen, den Chlorgehalt einer Probe zu ermitteln und anzunehmen, dass sämmtliches Chlor ursprünglich in wirksamer Form vorhanden war. Selten enthält ein frisch bereiteter Chlorkalk viel Chlor in anderer Form.

Ist der zu untersuchende Chlorkalk feucht geworden, so kann die Ermittelung des Verhältnisses zwischen Kalk und Gesammtchlor wünschenswerth sein. In gutem Chlorkalk sind 45 Th. Kalk stets mit mindestens 35 Th. Chlor verbunden. Findet man beispielsweise auf 45 Th. Kalk nur 30 Th. Gesammtchlor, so kann man sicher annehmen, dass der Chlorkalk niemals 35 Proc. wirksames Chlor enthalten hat.

Zur Trennung von Chlor und unterchloriger Säure hat Lunge[1])

[1]) Dingl. **237,** 63; Biedermann's Techn.-chem. Jahrb. **3,** 100.

eine Methode angegeben, welche darauf beruht, dass letztere aus Jodkaliumlösung nur halb so viel Jod frei macht, als ersteres, indem zur Bildung von Kaliumjodat durch Einwirkung auf das entstehende Kalihydrat die andere Hälfte verbraucht wird. Indessen geht diese Reaction nicht glatt vor sich, sondern es wird noch Jod durch Nebenreactionen verbraucht. Durch Zusatz einer bestimmten Menge Normalsäure zur Jodkaliumlösung verhindert nun Lunge die Bildung von Kalihydrat. Die Normalsäure wird dann bei Bildung von HOCl entsprechend neutralisirt:

$$2\,KJ + Cl\,OH + H\,Cl = 2\,K\,Cl + J_2 + H_2\,O,$$

bleibt aber bei Bildung von freiem Chlor unverändert:

$$2\,KJ + Cl_2 + H\,Cl = 2\,K\,Cl + J_2 + H\,Cl.$$

Man titrirt nun das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung, setzt Lackmus zu und titrirt den Ueberschuss der Normalsäure mit Barytlösung zurück. Aus den verbrauchten Mengen Normalsäure und Normalthiosulfat kann man die HOCl berechnen. Beim Vorhandensein von reiner HOCl muss nämlich doppelt so viel $^1/_{10}$ N.-Thiosulfatlösung als $^1/_{10}$-Normalsäure verbraucht werden. Wenn man weniger von der letzteren als dieses Verhältniss verbraucht, d. h. entsprechend mehr Barytlösung zum Zurücktitriren nöthig ist, so muss eine dem Ueberschuss entsprechende Menge freien Chlors vorhanden sein.

Erwärmt man eine Chlorkalklösung auf 60°, so tritt keine nennenswerthe Chloratbildung ein. Auch bei mehrstündigem Kochen einer solchen Lösung wird nur etwa ein Viertel des vorhandenen Chlors in Chlorat verwandelt. Erhitzt man dagegen eine mit Chlor gesättigte Chlorkalklösung, so werden schon bei sehr niederer Temperatur etwa 70 Proc. des Chlorkalks in Chlorat übergeführt. Kocht man die Lösung mehrere Stunden, so ist die Bildung von Chlorat eine vollständige.

Es finden dabei nach Lunge und L. Landolt wahrscheinlich die chemischen Processe statt:

$$Ca\,(O\,Cl)_2 + 4\,Cl + 2\,H_2\,O = Ca\,Cl_2 + 4\,HOCl.$$

und $$Ca\,(O\,Cl)_2 + 4\,HOCl = Ca\,(Cl\,O_3)_2 + 4\,Cl + 2\,H_2\,O.$$

Im Grossen ist die künstliche Temperaturerhöhung nicht nothwendig, es genügt die Reactionswärme. Ein grosser Ueberschuss von freiem Chlor ist dabei nicht erforderlich, allein bei Abwesenheit von solchem wird viel Chlorid unter Sauerstoffentwickelung gebildet.

Bleichversuche mit Bleichflüssigkeiten unter Zusatz von Kohlensäure, Oxalsäure, Essigsäure oder Natriumbicarbonat zeigten besonders, dass schon eine geringe Menge Essigsäure den Bleichprocess bedeutend fördert, indem das gebildete Calciumacetat durch die bei der Spaltung von HOCl in activen Sauerstoff und H Cl frei werdende Salzsäure stets von Neuem zersetzt und die Essigsäure wieder in Freiheit gesetzt wird. (Vgl. Lunge's D. P. 31 741.)

Alle Bleichlösungen müssen vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Die zersetzende Wirkung des Lichtes ist nach Lunge von weit grösserem Einfluss als der Zutritt von Luft. Am raschesten nimmt die Bleichkraft der Bleichmagnesia ab; Chlorkalk- und Bleichthonerde-Lösung[1]) (Doppelzersetzung von Aluminiumsulfat auf Chlorkalklösung) verhalten sich gleich; etwas weniger leicht wird die Zinkoxydlösung zersetzt.

Durch Einleiten von Chlor in Potaschelösung erhält man das „Eau de Javelle", mit Sodalösung das Bleichnatron. Wilson's Bleichflüssigkeit ist eine Bleichthonerde, welche durch Doppelzersetzung einer Chlorkalklösung mit Thonerdesulfat und Abfiltriren des Gypses gewonnen wird. Die Bleichthonerde und die (nur in Lösung darstellbare) Bleichmagnesia neigen zum leichten Zerfall der chemischen, bleichenden Verbindung und sollen desshalb auch ohne Säurezusatz in neutraler Lösung rasch bleichend wirken. Das nach Lunge werthlose „Chlorozon" wird durch Destillation von Chlorkalk mit verdünnter Schwefelsäure und Einleiten des Destillates in Natronlösung dargestellt.

b) Technisches. Das zur Darstellung des Chlorkalkes im Grossen verwendete Chlor entstammt gegenwärtig meist dem regenerirten Weldonschlamm (S. 449); aber auch durch den Deacon-Hurter-Process (S. 453), durch den Weldon-Pechiney-Process (S. 429) und das interessante Verfahren von de Wilde-Reychler (S. 434) wird — abgesehen von den übrigen erst im Werden begriffenen neuen Chlorverfahren (vgl. S. 436 und S. 437) — Chlorkalk im technischen Grossbetriebe dargestellt.

Wir folgen bei Beschreibung der Chlorkalk-Fabrikation dem „Lehrbuche der technischen Chemie" (S. 99) von Ost, der es in diesem für Unterrichtszwecke bestimmten Buche trefflich verstanden hat, technisch wichtige Processe der chemischen Grossindustrie in anschaulicher Weise zu schildern.

Möglichst reiner Aetzkalk wird gelöscht, so dass das Hydrat wenig überschüssiges Wasser enthält; ganz wasserfreies Kalkhydrat absorbirt Chlor langsam, zu viel Wasser veranlasst Klumpenbildung. Der Kalk wird in Bleikammern, z. B. von 20 m Länge und Mannshöhe, auf dem Boden in 7—10 ccm hoher Schicht ausgebreitet; zur Vergrösserung der Oberfläche werden Furchen hineingezogen. Der Boden der Kammern besteht meist aus asphaltirten Mauersteinen, rings mit Sandsteinen eingefasst, in denen die Bleiwände mit Decke ruhen. Auch Kammern ganz aus ge-

[1]) R. Weiss (D. P. 38 048) stellt bleichende Thonerdelösungen her durch Einleiten von Chlor in verdünnte Lösungen von Natriumaluminat oder in in Wasser suspendirtes Calcium- oder Magnesiumaluminat; durch Einwirkung von Chlor auf feste Aluminate erhält er die bleichende Verbindung in fester, dem Chlorkalk ähnlicher Form.

theertem Mauerwerk sind in Gebrauch. Man lässt das Chlor oben eintreten, bei geöffnetem Luftloch, welches gegenüber liegt, und schliesst dieses, wenn die Luft heraus ist. Das Chlor sinkt herab und wird verschluckt, anfangs rasch, später träge; die Temperatur darf 25° nicht übersteigen, weil sonst Chlorat entsteht. Meist sind mehrere Kammern zu einem System verbunden; das frische Chlor kommt zunächst mit dem fast fertigen Chlorkalk zusammen, das verdünnte Chlor mit frischem Kalk. Man schaltet eine Kammer aus, wenn die Farbe des Chlors darin nicht mehr abnimmt (Beobachtungsfenster), lässt dann noch 24 Stunden stehen; selten wird der Kalk umgeschaufelt. Wenn das Chlor ganz verschwunden ist, kann der Arbeiter mit „Maulkorb" in die Kammer treten, um den Inhalt zu sammeln und in Holzfässer zu verpacken. 64 Th. Kalkhydrat geben 100 Th. 36procentigen Chlorkalk.

Um die bei Herstellung von Chlorkalk mit der Handarbeit (namentlich auch in hygienischer Richtung) verbundenen Uebelstände zu beseitigen, sind verschiedene maschinelle Vorrichtungen versucht worden. Die Chemische Fabrik Rhenania[1]) hat nach vielen, schon vor über 10 Jahren begonnenen Versuchen seit Kurzem einen mechanischen Apparat in Betrieb, welcher aus verschiedenen über einander liegenden Röhren besteht, von welchen je nach dem Quantum des zu absorbirenden Chlors eine grössere oder kleinere Anzahl (bei der „Rhenania" sind es vier) zu einem System vereinigt wird. Jedes Rohr hat ein Rührwerk, das zugleich als Transportschnecke dient. Die mittelst Schnecke und Schneckenrad bewegte Achse des unteren Rührwerkes überträgt die Bewegung durch ein Stirnrad auf die darüber liegenden Rührer. Der Kalk wird oben mittelst Trichters aufgegeben, durch die Rührer durch sämmtliche unter einander liegende Röhren geschafft, wobei er dem in umgekehrter Richtung von unten nach oben aufsteigenden Chlorstrome begegnet, und fällt als fertiger Chlorkalk in einen Sammelkasten, von wo er durch Oeffnen eines Schiebers in die zur Versendung bestimmten Fässer gelangt. Die Schaufeln der Rührwerke sind an ihrem äusseren Theile möglichst breit, damit eine grosse Kalkschicht berührt und gewendet wird. Zum Betriebe der vier Rührwerke ist etwa 1 e erforderlich.

Die einzelnen Rohre haben durch Deckel dicht verschliessbare Oeffnungen, wodurch ermöglicht wird, bequem das Innere der Rohre nachzusehen und event. zu reinigen. Der Arbeitslohn stellt sich auf etwa M. 0,6 pro 1 t fertigen Chlorkalks, einschliesslich der Nebenarbeiten. Der Vortheil des mechanischen Chlorkalk-Apparates besteht weniger in der Verminderung der Fabrikationskosten als hauptsächlich darin, dass ein Einathmen von staubigem Chlorkalk und schädlichen Gasen durch die Arbeiter

[1]) Chem. Z. Rep. **1891**, 179.

wesentlich vermindert ist im Vergleich zu allen sonstigen Einrichtungen. Vier Cylinder mit Rührwerk liefern täglich ca. 1000 kg Chlorkalk. Um Chlorkalk mit 35 Proc. Chlor auch mit concentrirtem Gase fabriciren zu können, darf der Apparat nicht continuirlich betrieben, sondern nur dann und wann in Bewegung gesetzt werden, da sonst in Folge zu hoher Erhitzung der entstandene Chlorkalk wieder zersetzt wird.

Einen continuirlichen Apparat zur Erzeugung von Chlorkalk[1]) hat auch C. Langer in London angegeben. In einem mittelst Deckels verschliessbaren Trog sind nebeneinander liegend zwei oder mehr Schrauben so angeordnet, dass die Windungen je zwei benachbarter derselben sich entgegengesetzt winden und zugleich die Windungen der einen möglichst tief in die Windungen der anderen eintreten, ohne jedoch Berührung stattfinden zu lassen. Diese Schrauben werden nach entgegengesetzten Richtungen hin in Drehung versetzt. Sie sind gewöhnlich zweiäugig (Archimedes-Schrauben), können jedoch auch einäugig und namentlich bei grösseren Apparaten der höheren Festigkeit halber vier- und mehräugig sein. Unterhalb jeder Schraube ist der Boden des Troges, dem Durchmesser derselben entsprechend, ausgehöhlt, so dass ein Ansammeln und Liegenbleiben von Material ausgeschlossen bleibt. Kalk und Chlor werden an entgegengesetzten Enden in den Apparat eingeführt. Die nicht absorbirten Gase verlassen den Apparat bei dem Eintritt des Kalkes, der fertige Chlorkalk am entgegengesetzten Ende durch eine Schüttelvorrichtung.

Zur Bestimmung des in Chlorkalkkammern unabsorbirt gebliebenen Chlors benutzt Fleming-Stark[2]) folgenden Apparat.

a ist eine zum Messen des Gases dienende Bürette, welche mit Wasser gefüllt und durch Kautschukrohr mit dem Reservoir *b* verbunden ist. Zwischen Bürette und Reservoir befindet sich ein Hahn *c* mit zwei unter rechten Winkeln zu einander stehenden Oeffnungen, von denen die eine einen kleinen, die andere einen grossen Durchmesser hat. Diese Einrichtung gestattet einen starken Zufluss des Wassers, während die Bürette gefüllt wird, und einen beschränkten Abfluss, während das Gas durch die Lösungen streicht. Von den 4 Röhren *d*, welche wässerige Jodkaliumlösungen enthalten, kann jede durch einen Glashahn mit der Messbürette verbunden werden. Durch den doppelt durchbohrten Stopfen der Absorptionsröhren mündet eine fast bis auf den Boden gehende Röhre, die durch Rohr *e* mit der Chlorkalkkammer in Verbindung steht und an ihrem unteren Ende verengt ist, damit die in die Flüssigkeit eintretenden Gasblasen zertheilt werden. Durch eine zweite unterhalb des Stopfens abschneidende Röhre ist jede Röhre *d* mit der Messbürette verbunden.

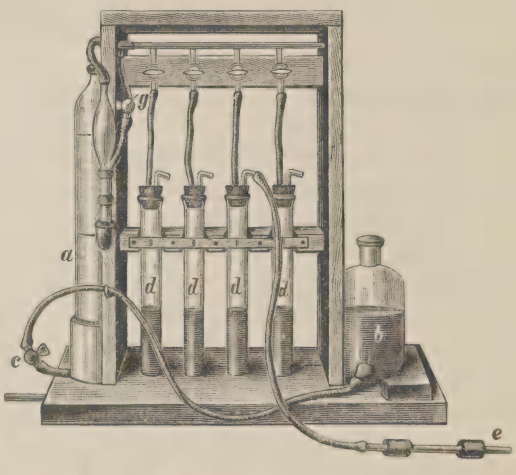
[1]) D. P. 39 661; Biedermann's Techn.-chem. Jahrb. **10,** 98.

[2]) J. Soc. Chem. Ind. **1885,** 311; Chem. Z. **1885,** No. 60.

Zwischen den Absorptionsröhren und der Bürette ist eine kleine Waschflasche eingeschaltet, welche Jodkaliumlösung und Stärke enthält. Der zwischen Waschflasche und Bürette befindliche Zweiweghahn *g* gestattet beim Füllen der Bürette der Luft den Austritt, ohne dass dieselbe durch die Waschflasche geht.

Beim Gebrauche des Apparates zieht Verf. 387,7 ccm Gas durch die in einer der Röhren *d* befindliche Lösung. Die Flüssigkeit in der Waschflasche giebt Gewissheit bezüglich der Absorption alles Chlors. Der Röhreninhalt wird dann in ein Becherglas gegeben und mit $^1/_{10}$-Normallösung von arsenigsaurem Natrium titrirt. Die Anzahl der Cubikcentimeter

Fig. 59.



dieser Lösung giebt, mit 2 multiplicirt, die in einem Cubikfuss (1 engl. Cubikfuss = 0,0283 cbm) des Chlorkammergases enthaltenen grains (1 grain = 0,0648 g) Chlor.

Wir wenden uns nunmehr zu der Prüfung des fertigen Chlorkalkes auf wirksames Chlor.

Zunächst noch eine Bemerkung über die Usancen verschiedener Länder zur Bezeichnung des Gehaltes.

Während man in Deutschland, England und anderen Ländern unter der Grädigkeit des Chlorkalkes seinen Procentgehalt an bleichendem Chlor versteht, bedeuten die französischen (Gay-Lussac'schen) Grade die Anzahl der Liter Chlor von 0° und 760 mm Druck, welche 1 kg Chlorkalk entwickeln kann.

Die folgende von Pattinson herrührende Tabelle giebt das Verhältniss zwischen den Gay-Lussac'schen und den in Deutschland und England üblichen Graden an.

Franz. Grade	Proc. Chlor	Franz. Grade	Proc. Chlor	Franz. Grade	Proc. Chlor	Franz. Grade	Proc. Chlor	Franz. Grade	Proc. Chlor
63	20·02	77	24·47	91	28·92	105	33·36	119	37·81
64	20·34	78	24·79	92	29·23	106	33·68	120	38·13
65	20·65	79	25·10	93	29·55	107	34·00	121	38·45
66	20·97	80	25·42	94	29·87	108	34·32	122	38·77
67	21·29	81	25·74	95	30·19	109	34·64	123	39·08
68	21·61	82	26·06	96	30·21	110	34·95	124	39 40
69	21·93	83	26·37	97	30·82	111	35·27	125	39·72
70	22·24	84	26·69	98	31·14	112	35·59	126	40·04
71	22·56	85	27·01	99	31·46	113	35·91	127	40·36
72	22·88	86	27·33	100	31·78	114	36·22	128	40·67
73	23·20	87	27·65	101	32·09	115	36·54		
74	23·51	88	27·96	102	32·41	116	36·86		
75	23·83	89	28·28	103	32·73	117	37·18		
76	24·15	90	28·60	104	33·05	118	37·50		

Bei der Probenahme des Chlorkalkes ist zu beachten, dass derselbe an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht und dem Lichte exponirt allmählich verdirbt. Da der Chlorkalk in Fässern verschickt wird, so nimmt man die Probe von den frisch angekommenen, noch nicht geöffneten Fässern, indem man den oberen Deckel hinwegnimmt und nun möglichst rasch eine genügende Durchschnittsprobe in ein gut schliessendes Stöpselglas füllt.

Chlorkalkproben sollen möglichst umgehend analysirt und jedenfalls inzwischen an einem dunkeln und kühlen Orte aufbewahrt werden.

Wir theilen die im Folgenden beschriebenen gebräuchlichen Bestimmungsmethoden des wirksamen Chlors ein in exacte und technische Methoden.

I. Exacte Methoden.

1. Die jodometrische Methode giebt nur unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmassregeln zuverlässige Resultate, da sonst leicht Chlorverluste entstehen. Letzteres ist beispielsweise der Fall, wenn man die in der Pipette abgemessene Menge Chlorkalklösung in das leere Becherglas fliessen lässt und dann erst mit 1 Liter Wasser verdünnt. Auch ist jedes Rühren während des Zufliessens der Thiosulfatlösung so lange zu vermeiden, als die Flüssigkeit noch stark gelb gefärbt und desshalb noch nicht mit Stärkelösung versetzt ist. Wie bei allen Chlorkalkbestimmungen muss der Chlorkalk auf das innigste mit dem Wasser verrieben sein. Man hat sich dabei vor zu viel und vor zu wenig Wasser, das man beim Zerreiben zusetzt, gleichermassen zu hüten. Der verriebene, zarte Brei darf nicht so wenig Wasser enthalten, dass er beim Spülen in den Literkolben den

Chlorkalk als schwer vertheilbare Masse wieder ausscheidet. Man fügt, um dies zu vermeiden, am besten zu dem gleichmässig verriebenen Brei im Mörser selbst noch etwas Wasser und verreibt letzteres mit ersterem noch kurze Zeit. War das Verreiben gut ausgeführt, so muss sich der Brei bei weiterem Zusatz von Wasser im Literkolben ohne Schwierigkeit sofort in der grösseren Menge Wasser vertheilen.

Man verfährt wie folgt: 7,1 g Chlorkalk (derselbe muss in einer gegen Licht durch schwarzes Papier oder braunes Glas geschützten Flasche aufbewahrt sein) werden in einem Porzellanmörser, dessen Schnauze unten etwas eingefettet ist, mit der eben besprochenen Vorsicht verrieben, der zarte Brei zu 1000 ccm (Wasser = 15°) verdünnt[1]) und hiervon 50 ccm (= 0,355 g) in ein grosses, 1 Liter destillirtes Wasser enthaltendes Becherglas fliessen gelassen, wobei man die (äusserlich zuvor gut abgewischte) Pipette mit ihrer Ausflussspitze unter Wasser hält. Nun giebt man 1 g Jodkalium und ca. 10 Tropfen Salzsäure hinzu, rührt einmal ganz langsam mit dem Glasstabe um, um das ausgeschiedene Jod gleichmässig durch die Flüssigkeit zu vertheilen, setzt alsdann rasch und ohne jedes Rühren die Thiosulfatlösung so lange zu, bis die Farbe der Flüssigkeit schwach hellgelb geworden ist, fügt kalte Stärkelösung[2]) hinzu, bis die Flüssigkeit tief blau ist und titrirt, Tropfen für Tropfen, langsam zu Ende.

Nach den zwei Gleichungen

$$2\,Cl + 2\,JK = 2\,Cl\,K + 2\,J$$

und $2\,J + 2\,Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2\,Na\,J$

entspricht 1 ccm $^1/_{10}$-N.-Thiosulfatlösung 0,00355 g Chlor. Hat man in unserem Falle also beispielsweise 35,25 ccm $^1/_{10}$-Thiosulfatlösung verbraucht, so zeigen dieselben $\frac{35{,}25 \times 0{,}00355 \times 100}{0{,}355} = 35{,}25\,\%$ wirksames Chlor im Chlorkalk an, d. h. jeder verbrauchte Zehntel-Cubikcentimeter Thiosulfatlösung entspricht auch hier einem Zehntelprocente wirksamen Chlors.

2. Die Methode von Penot[3]) in der von Lunge[4]) beschriebenen Modification wird meistens in den chemischen Fabriken angewendet. Dieselbe giebt untereinander sehr gut übereinstimmende Resultate[5]) und ist vollkommen zuverlässig und frei von zufälligen Irrthümern.

[1]) Bei der Methode der Pharmacopoe-Commission (Arch. Pharm. **23,** 497) werden 3,55 g Chlorkalk-Verreibung auf 100 ccm verdünnt und hiervon 10 ccm ganz wie oben weiter behandelt.

[2]) 1 g Stärke mit 100 ccm Wasser gekocht und durch ca. 2—5% Salzsäurezusatz conservirt.

[3]) J. prakt. Chem. **54,** 59.

[4]) Handbuch d. Sodaindustrie II, 875; Lunge's Taschenbuch **1883,** S. 130.

[5]) Nach Lunge (Z. angew. Ch. **1890,** 10) giebt Penot's Methode fast durchgängig um 0,15 bis (höchstens) 0,20 Proc. niedrigere Resultate als die gasvolu-

Bereitung und Controle der Arsenlösung, sowie Prüfung der hierzu verwendeten arsenigen Säure siehe S. 165 u. 193.

Zur Bestimmung des bleichenden Chlors wiegt man nun 7,100 g des gut gemischten Chlorkalkmusters ab, zerreibt dies in einem Porzellanmörser, dessen Schnauze unten etwas eingefettet ist, mit wenig Wasser zu einem völlig gleichmässigen zarten Brei, verdünnt mit mehr Wasser, spült das Ganze in einen Literkolben, verdünnt bis zur Marke und pipettirt für jede Probe nach gutem Umschütteln des Kolbens 50 ccm = 0,355 g Chlorkalk in ein Becherglas. Hierzu lässt man unter fortwährendem Umschwenken die alkalische Zehntelnormal-Arsenlösung laufen, bis man nicht mehr weit von der zu erwartenden Grädigkeit entfernt ist. Dann bringt man ein Tröpfchen des Gemisches auf ein Stück Filtrirpapier, das mit einer etwas jodkaliumhaltigen Stärkelösung angefeuchtet ist.

Je nach der Tiefe der entsprechenden blauen Farbe (bei ganz grossem Ueberschusse an Chlor wird der Fleck braun) setzt man wieder mehr oder weniger Arsenlösung zu und wiederholt das Tüpfeln, bis das Reagenspapier nur noch kaum merklich oder garnicht gebläut wird. Jeder Cubikcentimeter der Arsenlösung zeigt 1 Proc. bleichendes Chlor an.

Man kann sich zu diesen Tüpfelversuchen auch ein geeignetes Jodkaliumstärkepapier wie folgt bereiten. 1 g Stärke werden mit 100 ccm Wasser gekocht, die Lösung wird über Asbest filtrirt und zum Filtrate 0,1 g Jodkalium zugesetzt. Mit dieser Lösung wird Filtrirpapier getränkt, worauf man dasselbe am Rande grosser Uhrgläser bei einer Temperatur von 40—50° (lauwarmes Sandbad u. dgl.) trocknet. Beim Tüpfeln wird das Papier mit der Spritzflasche nass gespritzt[1]); drei bis vier solcher genässter Papierstreifen werden auf eine Glasplatte gelegt, von welcher man das überschüssige Wasser der Streifen abfliessen lässt. Nun wird getüpfelt. Indem man hierbei gegen das Ende der Titration die Glasplatte gegen das Licht hält, lässt sich das Verschwinden des blauen Fleckes scharf erkennen.

3. Die maassanalytische Methode von Baumann[2]) mittelst Wasserstoffsuperoxyd und Chamäleon. Dieselbe beruht auf der bekannten Reaction:

$$Ca\,O\,Cl_2 + H_2\,O_2 = Ca\,Cl_2 + H_2\,O + O_2.$$

---

metrische Bestimmung mittelst Wasserstoffsuperoxyds (l. c. u. S. 480 dieses Bandes), was nach ihm vielleicht an einer Unrichtigkeit des zu 75,0 angenommenen (seit 1859 nicht wieder controlirten) Atomgewichtes des Arsens liegen kann.

[1]) Die Reaction auf genässtem (aber nicht zu nassem) Papier ist weit reiner und empfindlicher als auf trockenem Papier.

[2]) Z. angew. Ch. **1890,** 73; vgl. auch bei „Braunstein", S. 442 u. S. 480 die nitrometrische Bestimmung des Chlorkalkes mit Wasserstoffsuperoxyd, wo auch verschiedene allgemeine Vorsichtsmassregeln für den Gebrauch des Wasserstoffsuperoxyds zu Chlorkalk-Untersuchungen etc. angegeben sind.

Das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd wird mit Chamäleon zurücktitrirt:

$$2\,K\,Mn\,O_4 + 5\,H_2\,O_2 + 3\,H_2\,SO_4 = K_2\,SO_4 + 2\,Mn\,SO_4 + 8\,H_2\,O + 5\,O_2.$$

A. Herstellung der titrirten Lösungen von Chamäleon und Wasserstoffsuperoxyd.

a) Chamäleon. Etwa 25 g Kaliumpermanganat werden in 4 Liter destillirten Wassers gelöst. Der Titer dieser Lösung wird entweder mit Oxalsäure oder mittelst Wasserstoffsuperoxydes im Nitrometer ermittelt. Letztere Methode wurde schon 1885 und 1886 von Lunge empfohlen und ist neuerdings von Vanino[1]) weiter ausgearbeitet worden.

Die Titerstellung mittelst Oxalsäure wurde bereits S. 161 dieses Bandes besprochen. Angenommen, es haben 100 ccm einer 3,000 g reiner Oxalsäure (S. 195) im Liter enthaltenden Oxalsäurelösung (die für jede Titerstellung, wenn dieselbe nicht am gleichen Tage wiederholt wird, frisch zu bereiten ist) verbraucht 23,85 ccm obiger Chamäleonlösung (25 g $K\,Mn\,O_4$ in 4 Liter). Es entspricht also dann 1 ccm Chamäleon = 0,007088 g Chlor = 0,001597 g Sauerstoff. Folglich entsprechen 50 ccm Chamäleon = 0,07985 g Sauerstoff.

Die Titerstellung mittelst Wasserstoffsuperoxydes erfolgt im Nitrometer.

Beispiel. Ein Vorversuch ergab, dass 1 ccm Wasserstoffsuperoxyd im Nitrometer mit überschüssiger Chlorkalklösung 5,5 ccm Sauerstoff entwickelt und also nach Lunge[2]) von geeigneter Concentration für diese nitrometrische Bestimmung ist. Es wurden nun 10 ccm obiger Chamäleonlösung (25 g in 4 Liter) und 15 ccm Schwefelsäure (1 : 4) aussen in das Zersetzungsgefäss und ca. 15 ccm Wasserstoffsuperoxyd von eben genannter Concentration in das innere, mindestens etwa 20 ccm fassende Zersetzungsgefäss gethan.

Entwickeltes Volumen Sauerstoff 24,9. Temperatur 17°. Barometer 737, red. 735.

Nach der von Vanino[3]) berechneten Tabelle (S. 479) findet man für diesen Thermometer- und Barometerstand das Gewicht von 1 ccm Sauerstoff

---

[1]) Z. angew. Ch. **1890,** 80.

[2]) Lunge (Z. angew. Ch. **1890,** 7) bemerkt: „Wenn 1 ccm Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr als 7 ccm Sauerstoffgas entwickelt, wovon natürlich die Hälfte auf den Chlorkalk kommt, nach der Reaction:

$$H_2\,O_2 + Ca\,O\,Cl_2 = H_2\,O + Ca\,Cl_2 + O_2,$$

so ist es nicht zu stark für unseren Zweck". Mit stärkerem Wasserstoffsuperoxyd erhält man um etwa 0,2 Proc. zu hohe Resultate.

[3]) Z. angew. Chem. **1890,** 81.

Gewicht von 1 ccm Sauerstoff in mg

für einen Barometerstand von 700 bis 770 mm und für eine Temperatur von 10 bis 25°

$$\left[\text{Werthe von } \frac{(b - w)\ 1{,}42908}{760\ (1 + 0{,}00366\ t)}\right].$$

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur von 10 bis 12° abgelesen wurde, 1 mm, bei 13 bis 19° 2 mm, bei 20 bis 25° 3 mm in Abzug (zur Reduction der Barometerablesung auf 0°).

Barometerstand mm	10° mg	11° mg	12° mg	13° mg	14° mg	15° mg	16° mg	17° mg	18° mg	19° mg	20° mg	21° mg	22° mg	23° mg	24° mg	25° mg	Barometerstand mm
700	1·253	1·248	1·242	1·237	1·231	1·225	1·219	1·214	1·208	1·202	1·196	1·190	1·184	1·178	1·172	1·165	700
702	1·257	1·251	1·246	1·240	1·234	1·229	1·223	1·217	1·211	1·205	1·200	1·194	1·188	1·181	1·175	1·169	702
704	1·260	1·255	1·249	1·244	1·238	1·232	1·227	1·221	1·215	1·209	1 203	1·197	1·191	1·185	1·179	1·172	704
706	1·264	1·259	1·253	1·247	1·241	1·236	1·230	1·224	1·218	1·212	1·207	1·201	1·194	1·188	1·182	1·176	706
708	1·268	1·262	1·256	1·251	1·245	1·239	1·234	1·228	1·222	1·216	1·210	1·204	1·198	1·192	1·186	1·179	708
710	1·271	1·266	1·260	1·254	1·249	1·243	1·237	1·231	1·225	1·219	1·214	1·208	1·202	1·195	1·189	1·183	710
712	1·275	1·269	1·264	1·258	1·252	1·247	1·241	1·235	1·229	1·223	1·217	1·211	1·205	1·199	1·192	1·186	712
714	1·279	1·273	1·267	1·262	1·256	1·250	1·244	1·239	1·233	1·227	1·221	1·215	1·208	1·202	1·196	1·190	714
716	1·282	1·277	1·271	1·265	1·259	1·254	1·248	1·242	1·236	1·230	1·224	1·218	1·212	1·206	1·199	1·193	716
718	1·286	1·280	1·274	1·269	1·263	1·257	1·251	1·245	1·240	1·234	1·228	1·221	1 215	1·209	1·203	1·196	718
720	1·289	1·284	1·278	1·272	1·267	1·261	1·255	1·249	1·243	1·237	1·231	1·225	1·219	1·213	1·206	1·200	720
722	1·293	1·287	1·282	1·276	1·270	1·264	1·259	1·253	1·247	1·241	1·235	1·229	1·222	1·216	1·210	1·203	722
724	1·297	1·291	1·285	1·280	1·274	1·268	1·262	1·256	1·250	1·244	1·238	1·232	1·226	1·220	1·213	1·207	724
726	1·300	1·295	1·289	1·283	1·277	1·271	1·266	1·260	1·254	1·248	1·242	1·236	1·229	1·223	1·217	1·210	726
728	1·304	1·298	1·292	1·287	1·281	1·275	1·269	1·263	1·257	1·251	1·245	1·239	1·233	1·226	1·220	1·213	728
730	1·308	1·302	1·296	1·290	1·284	1·279	1·273	1·267	1·261	1·255	1·249	1·243	1·236	1·230	1·224	1·217	730
732	1·311	1·306	1·300	1·294	1·288	1·282	1·276	1·270	1·264	1·258	1·252	1·246	1·240	1·233	1·227	1·221	732
734	1·315	1·309	1·303	1·298	1·292	1·286	1·280	1·274	1·268	1·262	1·256	1·250	1·243	1·237	1·231	1·224	734
736	1·318	1·313	1·307	1·301	1·295	1·289	1·283	1·277	1·271	1·265	1·259	1·253	1·247	1·240	1·234	1·227	736
738	1·322	1·316	1·310	1·305	1·299	1·293	1·287	1·281	1·275	1·269	1·263	1·256	1·250	1·244	1·237	1·231	738
740	1·326	1·320	1·314	1·308	1·302	1·296	1·290	1·285	1·278	1·272	1·266	1·260	1·254	1·247	1·241	1·234	740
742	1·329	1·324	1·318	1·312	1·306	1·300	1·294	1·289	1·281	1·276	1·270	1·263	1·257	1·251	1·244	1·238	742
744	1·333	1·327	1·321	1·315	1·309	1·304	1·298	1·292	1·285	1·279	1·273	1·266	1·261	1·254	1·248	1·241	744
746	1·337	1·331	1·325	1·319	1·313	1·307	1·301	1·295	1·289	1·283	1·277	1·270	1·264	1·258	1·251	1·245	746
748	1·340	1·334	1·328	1·323	1·317	1·311	1·305	1·299	1·292	1·286	1·280	1·274	1·267	1·261	1·255	1·248	748
750	1·344	1·338	1·332	1·326	1·320	1·314	1·308	1·302	1·296	1·290	1·284	1·277	1·271	1·264	1·258	1·252	750
752	1·347	1·342	1·336	1·330	1·324	1·318	1·312	1·306	1·300	1·293	1·287	1·281	1·274	1·268	1·261	1·255	752
754	1·351	1·345	1·339	1·333	1·327	1·321	1·315	1·309	1·303	1·297	1·291	1·284	1·278	1·272	1·265	1·258	754
756	1·355	1·349	1·343	1·337	1·331	1·325	1·319	1·313	1·307	1·300	1·294	1·288	1·282	1·275	1·269	1·262	756
758	1·358	1·352	1·346	1·341	1·334	1·329	1·322	1·316	1·310	1·304	1·298	1·291	1·285	1·279	1·272	1·265	758
760	1·362	1·356	1·350	1·344	1·338	1·332	1·326	1·320	1·314	1·307	1·301	1·295	1·288	1·282	1·276	1·269	760
762	1·366	1·360	1·354	1·348	1·342	1·336	1·330	1·323	1·317	1·311	1·304	1·298	1·292	1·285	1·279	1·272	762
764	1·369	1·363	1·357	1·351	1·345	1·339	1·333	1·327	1·321	1·314	1·308	1·302	1·295	1·289	1·282	1·276	764
766	1·373	1·367	1·361	1·355	1·349	1·343	1·337	1·331	1·324	1·318	1·312	1·305	1·299	1·292	1·286	1·279	766
768	1·377	1·371	1·365	1·359	1·353	1·346	1·340	1·334	1·328	1·322	1·315	1·309	1·302	1·296	1·289	1·283	768
770	1·380	1·374	1·368	1·362	1·356	1·350	1·344	1·338	1·331	1·325	1·319	1·312	1·306	1·299	1·293	1·286	770

zu zwischen 1,274 und 1,277 liegend, also rund zu 1,276 mg. Folglich wurden entwickelt $1{,}276 \times 24{,}9 = 0{,}0317724$ g Sauerstoff. Dies macht für 1 ccm Chamäleon (da man 10 ccm Chamäleon anwendete und da die Hälfte des entwickelten Sauerstoffvolumens — nach der Gleichung auf S. 478 Nota 2 — auf das Kaliumpermanganat fällt) den zwanzigsten Theil von 0,0317724 oder $= 0{,}0015886$ g Sauerstoff. Um den Sauerstoff auf Eisen umzurechnen, multiplicirt man ersteren mit 7,002, auf Eisenoxyd mit 10; es entspricht

also 1 Th. nitrometrisch gefundener Sauerstoff des Kaliumpermanganats genau 10 Th. Eisenoxyd. Letzterer Umstand trägt viel zur bequemen Handhabung der Methode bei.

b) Wasserstoffsuperoxydlösung. Beispiel. 5 ccm käuflichen Wasserstoffsuperoxydes brauchten 1. 11,3, 2. 11,4 ccm obiger Chamäleonlösung (25 g in 4 Liter). Es handelt sich nun darum, das Wasserstoffsuperoxyd dem Chamäleon möglichst gleichwerthig (1 ccm = annähernd 1 ccm) zu machen. Man verdünnt desshalb je 500 ccm des käuflichen Wasserstoffsuperoxydes in unserem Falle mit rund 630 ccm verdünnter Schwefelsäure (400 g gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure auf 3600 ccm Wasser, also 1 : 10). Nun brauchten 50 ccm dieser sauren Wasserstoffsuperoxydlösung a) 48,25, b) 48,25, ccm Chamäleon.

B. Die Bestimmung des Chlorkalkes mittelst dieser beiden Lösungen.

10 g Chlorkalk werden unter Beobachtung der bekannten, auf S. 475 erwähnten Vorsichtsmaassregeln mit Wasser zu einem zarten Brei verrieben, dieser mit etwas mehr Wasser, abermals vollkommen gleichmässig verrieben und in einem 1000 ccm-Kolben bis zur Marke mit Wasser von Normaltemperatur verdünnt. Von der durchgeschüttelten trüben Flüssigkeit werden 50 ccm (= 0,5 g Chlorkalk) mittelst einer Pipette mit weiter Ausflussspitze[1]) in ein Becherglas fliessen gelassen, in demselben mit 50 ccm obiger saurer Wasserstoffsuperoxydlösung und nach vollendeter Reaction mit verdünnter Schwefelsäure (etwa 1 : 5) versetzt und mit obiger Chamäleonlösung zurücktitrirt.

Man habe beispielsweise zum Zurücktitriren noch gebraucht 23,55 ccm Chamäleon, so wurden verbraucht für den Chlorkalk 48,25 — 23,55 = 24,70 ccm Chamäleonlösung. Man hat nun den Sauerstofftiter der letzteren mit 4,437[2]) zu multipliciren, um den entsprechenden Chlortiter der Chamäleonlösung zu erhalten. Letzterer ist also in unserem Falle

$$0{,}0015886 \times 4{,}437 = 0{,}007049 \text{ g Chlor.}$$

Folglich waren in den der Analyse unterworfenen 50 ccm (0,5 g) Chlorkalklösung $24{,}7 \times 0{,}007049$ g = 0,17411 g Chlor. Dies macht also 34,82 Proc. wirksames Chlor.

4. Die gasvolumetrische Methode von Lunge[3]). Das zur Zersetzung dienende Wasserstoffsuperoxyd muss alkalisch gemacht werden,

[1]) Vergl. die Note 1 auf S. 351.

[2]) Wenn O = 16 und Cl = 35,5 ist.

[3]) Z. angew. Ch. **1890**, 7. Wir verzichten hier auf Wiedergabe der Controverse, welche sich zwischen Lunge nebst seinen Schülern und Baumann nebst Schülern hinsichtlich der Vorzüge und der Mängel des Nitrometers und Azotometers, sowie

indem man etwas Natronlauge zusetzt; man braucht hierbei gar nicht sehr ängstlich zu sein, sondern kann bis zu deutlich alkalischer Reaction und zum Eintreten eines flockigen Niederschlages gehen; nur einen sehr grossen Ueberschuss von Natronlauge muss man vermeiden. Selbstredend geschieht dies mit jeder einzelnen Portion des Wasserstoffsuperoxydes unmittelbar vor dem Gebrauche. Das letztere darf, wie schon S. 478 erwähnt, nicht zu concentrirt sein. Hat man ein zu starkes Wasserstoffsuperoxyd (wovon also 1 ccm mehr als 7 ccm Gesammtsauerstoff mit überschüssiger Chlorkalklösung im Nitrometer entwickelt), so braucht man nur in dem Zersetzungsfläschchen selbst Wasser zuzugeben, wobei es auf einen kleinen Ueberschuss des letzteren gar nicht ankommt. Ebenso ist es dann gleichgültig, ob man mit einem nur geringen, oder mit einem grösseren Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxyd arbeitet. Vorausgesetzt, dass letzteres nicht einen zu grossen Ueberschuss von Alkali enthält und nicht zu concentrirt ist, ergiebt der Versuch ganz dasselbe Resultat, ob man z. B. 7 ccm oder 10 ccm des Reagens anwendet. Unnöthig weit wird man in dieser Hinsicht schon aus Ersparnissrücksichten nicht gehen. Nöthig ist es dagegen, nicht länger als durchaus erforderlich mit der Ablesung zu warten, weil das Wasserstoffsuperoxyd für sich allein allmählich etwas Sauerstoff entwickelt[1]).

Die Besorgniss, dass die festen Theilchen der trüben Chlorkalklösung einen katalytischen Einfluss ausüben und dadurch die Ergebnisse zu hoch

---

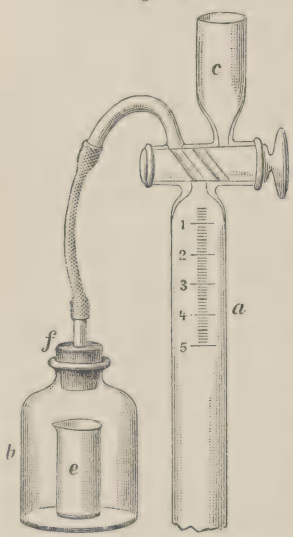
der beiderseitigen Methoden in den Spalten der „Zeitschrift für angewandte Chemie" abgespielt hat. Wer chemisch-technische Analysen macht, bedarf keines besonderen Beweises für die Vortrefflichkeit des Lunge'schen Nitrometers, welches ein in seiner vielseitigen Anwendbarkeit geradezu unübertroffener Apparat genannt werden muss, namentlich in seiner neuesten Combination mit dem Gasvolumeter (S. 92). Auf der anderen Seite liegt es uns selbstverständlich gänzlich fern, die Verdienste Baumann's und seiner Schüler um Neueinführung practischer technisch-analytischer Methoden und um die practische Weiterentwickelung bereits eingeführter derartiger Methoden im Geringsten schmälern zu wollen. Der Vorwurf einer gewissen Voreingenommenheit Baumann's und seiner Schule gegen das Nitrometer und für das Azotometer darf jedoch wohl mit Recht von Lunge gemacht werden.

[1]) Baumann (Z. angew. Ch. **1891**, 450) weist darauf hin, dass bei Ausführung der gasvolumetrischen Methoden mittelst Wasserstoffsuperoxyd leicht zu hohe Resultate erhalten werden, wenn die Wasserstoffsuperoxydlösung in verschlossenen Gefässen aufbewahrt und vor dem jeweiligen Gebrauch nicht umgeschüttelt wird. Denn es entweicht dann bei dem heftigen Schütteln während der Analyse oft eine nicht ganz unbeträchtliche Gasmenge (aus 10 ccm H_2O_2 oft 0,5 bis 2 mg Sauerstoff), welche in Folge der fortwährenden allmählichen Zersetzung des Superoxydes frei wurde, aber bei dem höheren Druck der geschlossenen Flasche in der Flüssigkeit gelöst blieb.

erscheinen lassen könnten, hat sich glücklicherweise nicht bestätigt. Auch ist es nicht nothwendig, dass man für den vorliegenden Zweck das Nitrometer mit Quecksilber füllt. Die Resultate bei Wasserfüllung sind identisch mit den über Quecksilber erhaltenen.

Man kann für die nitrometrische Chlorkalkanalyse mittelst Wasserstoffsuperoxyd jedes beliebige Nitrometer verwenden, für welche ja in neuerer Zeit die Form mit Patenthahn (Fig. 60, vgl. auch S. 66) als die bequemste gefunden worden ist. Dann kann man ein und dasselbe Instrument beliebig und unmittelbar hintereinander in seiner Function als eigentliches Nitrometer, also zu Zersetzungen innerhalb des Messrohres a, für Analysen von Nitrose, Salpeter, Schiessbaumwolle u. dgl., und dann wieder mit dem Anhängefläschchen *b* zu gasvolumetrischen Analysen benutzen[1]). Wenn man aber viele Analysen der letzteren Art auszuführen hat, und namentlich auch, wo man mit Wasser als Sperrflüssigkeit arbeitet, so wird es sich empfehlen, dem Instrument die Form zu geben, welche Lunge[2]) zuerst als „Ureometer" beschrieben hat und von der neuere Formen in Fig. 61 und Fig. 62 gezeigt sind. Hier fällt der für diesen Zweck ja ganz unnöthige Becher *c* fort und ist durch ein einfaches Luftröhrchen *d* ersetzt. Die Graduirung fängt nicht unmittelbar an dem Hahn, sondern etwas darunter an. In Fig. 61 ist das Instrument für eine Theilung von 0 bis 30 oder 50 ccm dargestellt; Fig. 62 zeigt dasselbe mit einer Kugel versehen, um grössere Gasmengen aufnehmen zu können, und zeigt dann die Theilung 60 bis 100 ccm oder 100 bis 140 ccm.

Fig. 60.



Zur Ausführung eines Versuches füllt man das Messrohr *a* mit Quecksilber bezw. Wasser bis zum Nullpunkt, natürlich mit Einstellung des Niveaurohres auf den gleichen Punkt, und schliesst den Hahn. Dann giebt man eine genügende Menge von Wasserstoffsuperoxyd in das innere Rohr *e* des Fläschchens und pipettirt nun die genau abgemessene Menge der Chlorkalklösung in den äusseren Raum des Fläschchens *b*. (Bei Braunstein schüttet man die abgewogene Menge ebenfalls in diesen Raum, was bei geneigtem Fläschchen leicht angeht, ohne dass etwas nach *e* gelangt, was natürlich zu vermeiden ist.) Dann setzt man den gewöhnlich noch an dem Hahne hängenden Stopfen *f* auf und gleicht den durch Einpressung

[1]) Vergl. besonders Chem. Ind. **1885**, S. 161.

[2]) Ber. **1885**, 2030.

des Stopfens entstandenen Druck wieder aus. Bei Fig. 60 und 61 zieht man dazu einfach den Stopfen einen Augenblick heraus; bei Fig. 62 genügt eine Drehung von 180°. Hierbei, wie während aller folgenden Arbeiten, fasst man das Fläschchen immer nur mit dem Daumen und Zeigefinger an dem oberen Rande, um Erwärmung der darin enthaltenen Luft durch die Hand möglichst zu vermeiden. Nachdem man einige Minuten gewartet hat, um eine irgend stattgefundene Ausdehnung der Luft wieder aufzuheben und sich dann überzeugt hat, dass die Sperrflüssigkeit wirklich auf Null einsteht, stellt man den Hahn so, dass das Fläschchen in Verbindung mit dem Inneren des Messrohres steht, wobei ebenfalls das Quecksilber oder Wasser noch auf Null bleiben soll.

Nun bringt man durch Neigen des Fläschchens das Wasserstoffsuperoxyd aus *e* zum Auslaufen und schüttelt um, was man hin und wieder

Fig. 61.

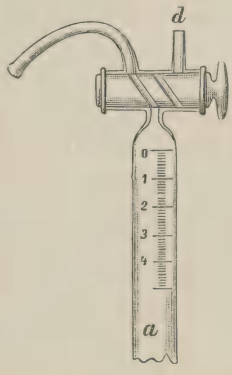
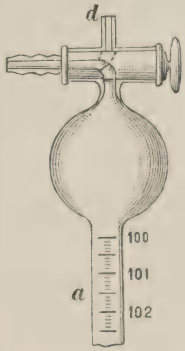


Fig. 62.



wiederholt. (Bei Braunstein ist dies natürlich viel nöthiger als bei Chlorkalk.) Sofort nachdem die Entwickelung des Sauerstoffes begonnen hat, senkt man das Niveaurohr, um unnöthigen Druck zu vermeiden, so dass die Flüssigkeit in beiden Röhren möglichst gleich hoch steht; dies ist namentlich für Quecksilber nöthig.

Nach 5 Minuten (vorausgesetzt, dass man Erwärmung des Fläschchens mit der Hand vermieden hat) ist die Gasentwickelung und damit der Versuch beendigt, worauf man sofort das Niveau einstellt und abliest. Gleichzeitig liest man das am besten an demselben Stativ hängende Thermometer ab, sowie auch das Barometer (bei Anwendung des neuen Lunge'schen Gasvolumeters — S. 92 — entfallen selbstverständlich diese beiden letzteren Ablesungen und die Reductionen auf 0° und 760 mm). Von dem Stande des Barometers zieht man die der Wasserspannung für die herrschende Temperatur entsprechende Höhe ab, wie auch die für dieselbe Temperatur geltende Correction für Ausdehnung des Quecksilbers,

und reducirt das Gasvolumen mittelst der (im 3. Bande der „Untersuchungsmethoden“ sich findenden) Lunge'schen Tabellen oder derjenigen von L. Liebermann (in Winkler's Gasanalyse) oder, ohne Ablesung von Thermometer und Barometer, vermittelst eines Reductionsinstrumentes zu welchem man ja jedes Nitrometer einrichten kann. Dass man während des Versuches Temperaturschwankungen durch Luftzug, Bestrahlung von Gasflammen u. dgl. vermeiden muss, ist ganz selbstverständlich: am besten stellt man das Instrument in einem sonst nicht benutzten Zimmer auf[1]).

Was die zur Analyse zu verwendende Gewichtsmenge Chlorkalk betrifft, so stellt man nach Lunge zweckmässig die Lösung des Chlorkalkes so, dass 25 ccm derselben (= 1 g Chlorkalk) zur Zersetzung gelangen. Man verreibt also beispielsweise 20 g Chlorkalk mit Wasser in öfters geschilderter Weise, füllt zu 500 ccm auf und berechnet dann jeden Cubikcentimeter des entwickelten Sauerstoffes nach Reduction auf 0^0 und 760 mm = 0,003167 g oder = 0,3167 Proc. Chlor. Hierbei muss man ein Kugelnitrometer mit Eintheilung bis 140 ccm anwenden. Will man mit einem nur 30 bis 50 ccm fassenden Nitrometer arbeiten, so darf man von der erwähnten Lösung nur 5 ccm nehmen, wo dann jeder ccm Sauerstoff schon $5 \times 0{,}3167 = 1{,}58$ Proc. Chlor anzeigt.

Noch bequemer löst man 7,917 g Chlorkalk in 250 ccm Wasser und benutzt für jede Probe 10 ccm der trüben Lösung, wo dann jeder Cubikcentimeter Sauerstoff gleich direct 1 Proc. bleichendes Chlor anzeigt; hier kann man mit einem 50 ccm-Instrument auskommen.

Wie schon erwähnt, giebt die gasvolumetrische Chlorkalkbestimmung mittelst Wasserstoffsuperoxydes im Nitrometer nach Lunge durchschnittlich 0,15, höchstens 0,20 Proc. mehr wirksames Chlor als die Methode Penot (vgl. hierüber das auf S. 476 Nota 5 Gesagte).

Vanino[2]) verreibt 10 g Chlorkalk in bekannter Weise mit Wasser, verdünnt den Brei zu 1000 ccm und bringt 50 ccm der trüben Chlorkalklösung (= 0,500 g Chlorkalk) in das Entwickelungsgefäss des Azotometers (S. 68). Hierauf lässt er eine beliebige Menge Wasserstoffsuperoxyd, ungefähr den zehnten Theil der abgemessenen Chlorkalklösung, einwirken und multiplicirt das entwickelte Gasvolumen mit der entsprechenden Zahl seiner auf S. 485 wiedergegebenen Tabelle.

[1]) Sehr richtig bemerkt Lunge (l. c.): „Es ist wohl kaum nöthig, zu sagen, dass auch diese, wie jede analytische Methode eines gewissen Maasses von Uebung bedarf, um unbedingt zuverlässige Ergebnisse zu liefern. Wer glaubt, beim ersten Versuche, womöglich mit uncontrolirtem Nitrometer, uncontrolirten Pipetten u. s. w., und in einem Lokale, dessen Temperatur sich während des Versuches erheblich ändern kann, gleich das Richtige zu treffen, wird sich freilich leicht irren, aber nicht mehr, als es demselben auch mit anderen analytischen Methoden ergehen wird.“

[2]) Z. angew. Ch. **1890**, 82.

Gewicht von 1 ccm Chlor in mg

für einen Barometerstand von 700 bis 770 mm und für eine Temperatur von 10 bis 25°

$$\left[\text{Werthe von } \frac{(b - w)\ 3{,}16696}{760\ (1 + 0{,}00366\ t)}\right].$$

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur von 10° bis 12° abgelesen wurde, 1 mm, bei 13° bis 19° 2 mm, bei 20° bis 25° 3 mm in Abzug (zur Reduction der Barometer-Ablesung auf 0).

Barometerstand mm	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	Barometerstand mm
700	2·777	2·765	2·752	2·740	2·728	2·715	2·702	2·690	2·677	2·664	2·651	2·637	2·624	2·610	2·597	2·583	700
702	2·785	2·773	2·761	2·748	2·736	2·723	2·710	2·698	2·684	2·671	2·658	2·645	2·632	2·618	2·604	2·590	702
704	2·793	2·781	2·769	2·756	2·744	2·731	2·718	2·705	2·692	2·679	2·666	2·653	2·639	2·626	2·612	2·598	704
706	2·801	2·789	2·777	2·764	2·752	2·739	2·726	2·713	2·700	2·687	2·674	2·660	2·644	2·633	2·619	2·606	706
708	2·809	2·797	2·785	2·772	2·760	2·747	2·734	2·721	2·708	2·695	2·682	2·668	2·655	2·641	2·627	2·613	708
710	2·817	2·805	2·793	2·780	2·767	2·755	2·742	2·729	2·716	2·702	2·689	2·676	2·663	2·649	2·635	2·621	710
712	2·826	2·813	2·801	2·788	2·775	2·763	2·750	2·737	2·724	2·710	2·697	2·684	2·670	2·656	2·643	2·629	712
714	2·834	2·821	2·808	2·796	2·783	2·770	2·758	2·745	2·732	2·718	2·705	2·691	2·678	2·664	2·650	2·636	714
716	2·842	2·829	2·816	2·804	2·791	2·778	2·765	2·753	2·739	2·726	2·713	2·699	2 686	2·672	2·658	2·644	716
718	2·850	2·837	2·824	2·812	2·799	2·786	2·773	2·760	2·747	2·734	2·720	2·707	2·693	2·679	2·665	2·651	718
720	2·858	2·845	2·832	2·820	2·807	2·794	2·781	2·768	2·755	2·741	2·728	2·715	2·701	2·687	2·673	2·659	720
722	2·866	2·853	2·840	2·828	2·815	2·802	2·789	2·776	2·763	2·749	2·736	2·723	2·709	2·695	2·681	2·667	722
724	2·874	2·861	2·848	2·836	2·823	2·810	2·797	2·784	2·771	2·757	2·744	2·730	2·716	2·703	2·689	2·674	724
726	2 882	2·869	2·856	2·844	2·831	2·818	2·805	2·792	2·779	2·765	2·751	2·738	2·724	2·710	2·696	2·682	726
728	2·890	2·877	2·864	2·852	2·839	2·826	2·813	2·799	2·786	2·773	2·759	2·746	2·732	2·718	2·704	2·690	728
730	2·898	2·885	2·872	2·860	2·847	2·834	2·821	2·807	2·794	2·780	2·767	2·754	2·740	2·726	2·712	2·697	730
732	2·906	2·893	2·880	2·868	2·854	2·841	2·828	2·815	2·802	2·788	2·775	2·761	2·747	2·733	2·719	2·705	732
734	2·914	2·901	2·888	2·876	2·862	2·849	2·836	2·823	2·809	2·796	2·782	2·769	2·755	2·741	2·727	2·712	734
736	2·922	2·909	2·896	2·883	2·870	2·857	2·844	2·831	2·817	2·804	2·790	2·777	2·763	2·749	2·734	2·720	736
738	2·930	2·917	2·904	2·891	2·878	2·865	2·852	2·839	2·825	2·812	2·798	2·784	2·770	2·756	2·742	2·728	738
740	2·938	2·925	2·912	2·899	2·886	2·873	2·860	2·847	2·833	2·819	2·806	2·792	2·778	2·764	2·750	2·735	740
742	2·946	2·933	2·920	2·907	2·894	2·881	2·868	2·855	2·841	2·827	2·814	2 800	2·786	2·772	2·758	2·743	742
744	2·954	2·941	2·928	2·915	2·902	2·889	2·876	2·862	2·849	2·835	2·821	2·808	2·794	2·780	2·765	2·751	744
746	2·962	2·949	2·936	2·923	2·910	2·897	2·884	2·870	2·857	2·843	2·829	2·815	2·801	2·787	2·773	2·758	746
748	2·970	2·957	2·944	2·931	2·918	2·905	2·891	2·878	2·864	2·851	2·837	2·823	2·809	2·795	2·780	2·766	748
750	2·978	2·965	2.952	2·939	2·926	2·913	2·899	2·886	2·872	2·858	2·845	2·831	2·817	2·802	2·788	2·774	750
752	2·986	2·973	2·960	2·947	2·934	2·921	2·907	2·894	2·880	2·866	2·852	2·838	2·824	2·810	2·796	2·781	752
754	2·994	2·981	2·968	2·955	2·942	2·929	2·915	2·901	2·888	2·874	2·860	2·846	2·832	2·818	2·804	2·789	754
756	3·002	2·989	2·976	2·963	2·950	2·936	2·923	2·909	2·896	2·882	2·868	2·854	2·840	2·825	2·811	2·796	756
758	3·010	2·997	2·984	2·971	2·957	2·944	2·931	2·917	2·904	2·890	2·876	2·862	2·848	2·833	2·819	2·804	758
760	3·018	3·005	2·992	2·979	2·965	2·952	2·939	2·925	2·911	2·897	2·884	2·869	2·855	2·841	2·827	2·812	760
762	3·026	3·013	3·000	2·987	2·973	2·960	2·947	2·933	2·919	2·905	2·891	2·877	2·863	2·849	2·834	2·819	762
764	3·035	3·021	3·008	2·995	2·981	2·968	2·954	2·941	2·927	2·913	2·899	2·885	2·871	2·856	2·842	2 827	764
766	3·043	3·029	3·016	3·003	2·989	2·976	2·962	2·949	2 935	2·921	2·907	2·893	2·878	2·864	2·849	2 835	766
768	3·051	3·037	3 024	3·011	2·997	2·984	2·970	2·957	2·943	2·929	2·914	2·900	2·886	2·872	2·857	2·842	768
770	3·059	3·045	3·033	3·019	3·005	2·991	2·978	2·965	2 951	2·937	2·922	2·908	2·894	2·879	2·865	2·850	770

Beispiel. 50 ccm obiger Chlorkalklösung (10 g zu 1000) entwickelten 37,6 ccm Sauerstoff. Temperatur 15°, Barometerstand 718,5, red. 717.

Man findet auf der Tabelle, dass unter diesen Temperatur- und Druckverhältnissen 1 ccm Chlor zwischen 2,778 und 2,786, d. h. 2,782 mg wiegt[1]). Man hat also 37,6 × 2,782 mg = 0,104603 g Chlor in 0,5 g Chlorkalk, was 20,92 Proc. wirksamen Chlors entspricht.

[1]) Zum besseren Verständnisse des Principes obiger Methode sei noch

II. Technische Methoden.

1. Die Methode von Vanino[1]) benützt zur raschen und bis auf mindestens 0,5 Proc. genauen Bestimmung des wirksamen Chlors den auf S. 79 beschriebenen Kohlensäure-Bestimmungsapparat. In das Entwickelungsgefäss bringt man die auf der Handwage abgewogene und mit Wasser fein verriebene Menge Chlorkalk, in das Rohr gewöhnliche Wasserstoffsuperoxydlösung. Die Ausflussröhre p (Fig. 24), welche am besten in eine Spitze verläuft, damit sich in derselben nicht so leicht Luftblasen bilden, wird vor Beginn des Versuches so tief herabgelassen, dass aus ihr einige Tropfen Wasser ausfliessen. Dieselbe muss vor und nach dem Versuche ganz mit Wasser gefüllt sein. Hiernach stellt man unter die Ausflussröhre den Messcylinder und öffnet den Hahn. Es gelangt dann das Wasserstoffsuperoxyd auf den Chlorkalk und der sich entwickelnde Sauerstoff drängt ein ihm gleiches Volumen Wasser aus dem Ausflussrohr in das Messgefäss. Man wartet hierauf bei jedem Versuche eine bestimmte Zeit und liest dann die Wassermenge in dem Messcylinder ab. Die Berechnung geschieht mit Hülfe der von Vanino veröffentlichten Tabelle (S. 485).

Hat man beispielsweise bei 10° und 720 mm reducirtem Barometerstand und bei Anwendung von 2,000 g Chlorkalk 140 ccm Wasser im Messkolben (entsprechend einem gleichen Volumen entwickelten Sauerstoffes) abgemessen, so finden wir in der Tabelle die Zahl 2,858; wir haben also $2{,}858 \times 140 = 0{,}400$ g Chlor für 2 g, also 20,0 Proc.

Vanino fand beispielsweise nach dieser Methode in einem Chlorkalk bei vier Parallel-Versuchen 19,55, 19,65, 19,63 und 19,34 Proc., Mittel der Versuche 19,54 Proc. Chlor. Die jodometrische Bestimmung ergab 19,59 und 19,55, Mittel 19,57 Proc. Chlor.

Wir halten diese einfache Bestimmungsmethode Vanino's für vorzüglich geeignet zur technischen Betriebscontrole. Ein junger Arbeiter von 16 Jahren kann in einer halben Stunde zur sicheren Behandlung dieses einfachen, aber für zahlreiche technisch-analytische Zwecke sehr nützlichen und desshalb vielfach im Gebrauch stehenden Apparates angelernt werden. Er empfiehlt sich desshalb besonders für die in Händen von Arbeitern zu

darauf hingewiesen, dass in einer Mischung von gelöstem Chlorkalk mit Wasserstoffsuperoxyd beide Verbindungen ihren activen Sauerstoff abgeben, so dass man stets genau die doppelte Menge Sauerstoff von derjenigen erhält, welche der nicht im Ueberschusse befindliche der beiden aufeinander reagirenden Stoffe als activen Sauerstoff enthält. Eine Chlorkalklösung giebt daher beim Schütteln mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd eine Menge von Sauerstoff ab, welche genau gleich dem Volumen des in ihr enthaltenen bleichenden Chlors ist:

$$Ca\,O\,Cl_2 + H_2\,O_2 = Ca\,Cl_2 + H_2\,O + O_2.$$

[1]) Z. angew. Ch. **1890,** 509.

legende beständige Werthprüfung des Chlorkalkes der Chlorkalkkammern, auch für rasche Chlorbestimmungen in Bleichereien und Apotheken. Ebenso wird der Verkäufer oder Käufer von vor seinem Verkaufe, resp. Gebrauche lange gelagertem Chlorkalk mittelst dieser so rasch und leicht ausführbaren Bestimmung des wirksamen Chlors sich bequem darüber orientiren können, ob eine gewisse Anzahl Fässer Chlorkalk noch den garantirten Durchschnitts-Minimalgehalt hat.

2. Das Gay-Lussac'sche chlorometrische Verfahren[1]) erwähnen wir hier nur desshalb, weil es immer noch in Frankreich vielfach im Gebrauch ist, obwohl es durch sämmtliche andere bisher hier beschriebene Bestimmungs-Methoden an Genauigkeit und Zuverlässigkeit bei Weitem übertroffen wird. Die Methode basirt darauf, dass freies Chlor in saurer Lösung die arsenige Säure in Arsensäure verwandelt:

$$As_2O_3 + 4\,Cl + 2\,H_2O = As_2O_5 + 4\,HCl.$$

198 Th. arsenige Säure werden daher durch 142 Th. Chlor in Arsensäure verwandelt; oder 1 Liter Chlor, bei 0° und 760 mm gemessen, welches dann 3,17344 g wiegt, wird 4,425 g As_2O_3 oxydiren. Diese Menge von arseniger Säure wird also auch von einem bestimmten Volumen einer chlorhaltigen Flüssigkeit oxydirt werden, welches genau 1 Liter Chlorgas enthält. Man macht sich daher eine Normallösung aus 4,425 g reiner arseniger Säure, welche man mit Salzsäure und circa 900 ccm Wasser in der Wärme bis zur vollständigen Auflösung digerirt und dann nach dem Erkalten auf genau 1 Liter verdünnt. Von dem Chlorkalk werden 10 g abgewogen, mit wenig Wasser in einem Porzellanmörser zu einem zarten Schlamm verrieben, dieser aus dem Mörser allmählich in eine Literflasche gespült und auf 1000 ccm verdünnt.

Man nimmt nun von der Arsenigsäurelösung 10 ccm mit einer Pipette heraus, färbt sie mit einigen Tropfen Indigsolution (Indigschwefelsäure) blau und setzt von der Chlorkalklösung aus einer Bürette so lange zu, bis die blaue Färbung eben verschwunden ist. So lange noch arsenige Säure vorhanden ist, nimmt diese das Chlor vorweg in Beschlag, so dass die Indigsolution erst gebleicht wird, sobald die letzte Spur arseniger Säure oxydirt ist. Das verbrauchte Volumen von Chlorkalklösung entspricht nun den 10 ccm Chlor, welche zur Oxydation der angewendeten Arsenigsäurelösung erforderlich waren, und wenn man mit den verbrauchten Cubikcentimetern der Chlorkalklösung in 1000 dividirt, so erhält man die Anzahl von Litern Chlorgas, welche 1 kg des Chlorkalkes liefern würde. Man bezeichnet die so erhaltene Zahl als Gay-Lussac'sche Grädigkeit; sie ist die in Frankreich allein übliche.

Die Gay-Lussac'scheMethode liefert ganz verschiedene Resultate je nach

[1]) Ann. Chim. Phys. [2], **60,** 225; Lunge's Handbuch der Sodaindustrie II, 872.

dem Grade der Verdünnung und der Menge der überschüssigen Säure; da Chlor und arsenige Säure in verdünnten Lösungen neben einander bestehen können, so ist das Verschwinden der Indigfarbe kein Zeichen, dass die arsenige Säure umgewandelt sei, und da ferner die Indigfarbe an der Einfallsstelle der Chlorlösung immer theilweise zerstört wird, so wird die Farbe immer schwächer und das Ende der Operation sehr undeutlich.

Denigès[1]) ersetzt wegen dieser allmählichen Entfärbung das Indigsulfat durch Bromkalium, wobei die Flüssigkeit mit Beendigung der Reaction sehr deutlich gelb wird. Derselbe Indicator soll sich nach D. auch sehr gut für die unter dem Namen „Eau de Javelle" käuflichen Hypochlorite (vgl. S. 471), welche durch Permanganat rosa gefärbt sind, eignen. Denn das nur in sehr geringer Menge vorhandene Permanganat wird zuerst durch die Arsenigsäurelösung zersetzt. — Zur Bestimmung verfährt man in üblicher Weise, indem man 10 ccm der chlorometrischen Flüssigkeit mit einigen Tropfen concentrirter Bromkaliumlösung versetzt und nun die chlorhaltige Flüssigkeit bis zur bleibenden schwachen Gelbfärbung zugiebt. Wir haben aus eigener Erfahrung kein Urtheil über den praktischen Werth dieses modificirten Verfahrens.

3. Chlorproben für Bleichereien und ähnliche Anlagen räth Baur[2]) wie folgt auszuführen. Nach seinen Erfahrungen wird dem Bedürfnisse und dem Verständnisse der Bleichmeister u. s. w. am besten entsprochen, wenn man, unter Verzicht auf die übliche Feststellung von Graden etc., bei der Bestimmung der Stärke von Chlorbädern die Milligramme Chlor angiebt, welche in einem Liter des Chlorbades enthalten sind und je einem Cubikcentimeter der Titrirflüssigkeit entsprechen; letztere muss also so gestellt sein, dass immer 1 ccm derselben 1 mg Chlor gleichkommt. Als Untersuchungsmethode zieht Verf. die Bunsen'sche (S. 475) allen anderen vor.

Man benutzt zwei kalibrirte Glasröhren (oder statt einer derselben eine an der Wand befestigte Bürette) je für „Natron"- (Natriumhyposulfit) und „Chlor"-Flüssigkeit. Die Röhre oder Bürette für Natronlösung ist mit einer vom Nullpunkte unten aufwärts (beide in 0,2 ccm) gehende Theilung versehen. Ferner ist erforderlich eine Natriumhyposulfitlösung, von der 1 ccm 1 mg Chlor entspricht, sowie eine Jodkalium- und eine Salzsäure-Lösung. Das Natronrohr wird bis Null mit der Natriumhyposulfitlösung gefüllt. Sodann giebt man von dem zu untersuchenden Chlorbade 10 ccm in die Chlorröhre und fügt einige Cubikcentimeter Jodlösung hinzu, bis bei leichtem Umschwenken keine weitere Bräunung oder Trübung mehr eintritt. Nachdem man Salzsäure zugegeben hat, bis die braune

[1]) J. Pharm. Chim. **1891,** 5. Sér. **23,** 101 (nach Chem. Z. Rep.).
[2]) Dingl. **251,** 173 (nach Chem. Z. Rep. **1884,** No. 16).

trübe Flüssigkeit klar geworden ist, lässt man zuerst reichlicher, dann tropfenweise aus der Natronröhre Hyposulfitlösung zufliessen, bis die unter mässigem Schütteln allmählich heller gewordene Farbe der Chlorlösung verschwindet und plötzlich wasserblau geworden ist. Sind hierzu z. B. 14,4 ccm der Hyposulfitlösung verbraucht, so enthalten 10 ccm der Chlorflüssigkeit 14,4 mg Chlor, 1 l also 1,44 g Chlor. Will der Bleicher zugleich seinen ungefähren Chlorkalkgehalt wissen, so braucht er nur das erhaltene Chlorgewicht zu verdreifachen.

Die Chlorkalkprobe wird mit 5 g eines genauen Mittelmusters, welche auf 1 l Wasser vertheilt werden, genau so wie bei den Chlorbädern selbst ausgeführt. Das Doppelte der verbrauchten Cubikcentimeter Thiosulfatlösung bezeichnet den Procentgehalt an wirksamem Chlor. Verf. empfiehlt dieses Verfahren den Bleichereien, Papierfabriken und dergl. auf das Wärmste.

Anhang. Zum Nachweis von Chlorkalk in Wasser bereitet sich Nesbit[1]) folgende Jodkaliumstärkelösung. 6 g Jodkalium werden in 500 g kochendem Wasser gelöst, zur siedenden Lösung allmählich die Anreibung von 6 g Stärke mit 30 g kaltem Wasser gefügt und das Ganze 30 Minuten im Sieden erhalten. Das Reagens ist sofort zu benutzen. Nun stellt man ein Becherglas auf ein weisses Blatt Papier, giesst das zu prüfende Wasser hinein und fügt 5 ccm der Jodkaliumstärkelösung hinzu. Tritt keine Färbung ein, so versetzt man eine neue Probe des Wassers mit 1 ccm Jodkaliumstärkelösung (u. s. w. bis $^1/_{10}$ ccm). Je geringer die Menge des Chlorkalkes, desto geringer muss auch die Menge des Reagens sein.

Anhang: Chlorsaures Kali.

A. Allgemeines.

Dieses in ziemlich bedeutenden Mengen zur Fabrikation von schwedischen und anderen Zündhölzchen, zu Zündsätzen von Gewehr-Patronen, in der Feuerwerkerei, Färberei, Druckerei (Anilinschwarz!), zu medicinischen Zwecken, zur Darstellung von Sauerstoff verwendete Salz wird auf folgende Weise gewonnen[2]).

Man leitet in in sogenannten Octagons[3]), d. h. in gusseisernen Cylindern

[1]) Pharm. Centr. **24**, 122.

[2]) Ueber die Details der Fabrikation siehe in Lunge's Sodaindustrie II, S. 881—904 und Jurisch: „Die Fabrikation von chlorsaurem Kali und anderen Chloraten". Berlin 1888. R. Gaertner's Verlag.

[3]) Der Name Octagon wurde ursprünglich den achteckigen, aus Sandsteinplatten zusammengesetzten Gefässen beigelegt, in welchen früher die Bereitung

befindliche Kalkmilch unter Anwendung eines Rührwerkes so lange Chlorgas, bis eine entnommene Probe sich schnell und vollständig absetzt, eine (von gebildetem Calciumpermanganat verursachte) stark rosen- bis purpurrothe Färbung zeigt, nach Chlor (nicht mehr nach unterchloriger Säure) riecht und Lackmuspapier sofort bleicht. Die abgezogene rosafarbige bis hellviolette Chloratmilch klärt sich von Sand, Thon, kohlensaurem Kalk etc. in Klärgefässen.

Bei dieser Calciumchloratdarstellung wird das ursprünglich gebildete Calciumhypochlorit in Folge der beim Einleiten des Chlors rasch steigenden Temperatur der Lauge in Calciumchlorat übergeführt:

$$3\,Ca(O\,Cl)_2 = Ca(Cl\,O_3)_2 + 2\,Ca\,Cl_2.$$

Oder man kann auch durch Vereinigung beider Reactionen zu einer einzigen Gleichung die folgende Fundamentalformel für die Calciumchloratbildung aufstellen:

$$6\,Ca(OH)_2 + 12\,Cl = Ca(Cl\,O_3)_2 + 5\,Ca\,Cl_2 + 6\,H_2O$$

sowie für die Kaliumchloratbildung aus Kalihydrat die Fundamentalformel:

$$6\,K\,OH + 6\,Cl = 5\,K\,Cl + K\,Cl\,O_3 + 3\,H_2O.$$

Es sei hier bemerkt, dass man früher glaubte, die Ursache der rothen Färbung der Chloratlauge sei in einer eigenthümlichen Chlorverbindung[1]) zu suchen, die man jedoch niemals isoliren konnte. Viel einfacher jedoch erklärt sich dieselbe als hervorgebracht durch übermangansauren Kalk[2]), weil jeder in England, Deutschland, Frankreich und Oesterreich darauf untersuchte Kalkstein von Jurisch[3]) als manganhaltig befunden wurde, das Mangan also der stete Begleiter des kohlensauren Kalkes zu sein scheint. Eine andere Vermuthung, dass die rothe Farbe von dem Manganchlorid herrühre, welches vom Weldon-Process mechanisch mit dem Chlorstrom mitgerissen und in den Octagons in übermangansauren Kalk übergeführt würde, wurde sofort widerlegt, als die Hurter-Deacon-Octagons ebenfalls rothgefärbte Chloratlauge lieferten.

Die aus einer Lösung von Calciumchlorat und Chlorcalcium im Wesentlichen bestehende klare Flüssigkeit wird in Abdampfpfannen unter Zusatz einer zur Zersetzung mehr als genügenden Menge von Chlorkalium verdampft. Man verdampft zweckmässig bis auf $39^1/_2$ B. = 1,350 spec. Gew. (heiss gemessen)[4]) und lässt in Krystallisirgefässen (im Winter reichlich

---

der Chloratrohlauge („Octagonlauge") geschah. Später, als man die achteckigen Sandsteingefässe durch gusseiserne Cylinder ersetzte, hat man die Bezeichnung „Octagon" für letztere beibehalten.

[1]) Opl, Dingl. **215,** 237 und Blunt, Chem. N. **34,** 171.

[2]) Vergl. auch Davis, Chem. N. **34,** 183.

[3]) l. c. S. 23.

[4]) Jurisch (l. c. S. 37) giebt an, dass in der Fabrik von James Muspratt e Sons in Widnes, Lancashire, die mit Chlorkalium versetzte Lauge so lange ein-

8 Tage, im Sommer 2 Wochen) krystallisiren. Alsdann wird das Salz zweckmässig in Centrifugen ausgeschleudert und gedeckt und schliesslich durch nochmaliges Lösen und Krystallisiren raffinirt. Aus den Mutterlaugen wird eine weitere Krystallisation durch Eindampfen und Abkühlen mit Kältemaschinen erhalten.

Die bis einschliesslich der ersten Krystallisation erfolgenden technischen Processe gehen in dem sogenannten „Octagonhaus" vor sich. In dem „Chlorathaus" oder „Krystallhaus" erfolgt alsdann die Reinigung der Rohkrystalle durch Umkrystallisiren, das Trocknen, Mahlen und Verpacken des reinen Kaliumchlorates. Das Chlorathaus muss ganz aus Stein oder Eisen gebaut sein, muss Thüren aus Eisen und ein Schiefer- oder Eisendach haben. Jeder mit feinem Chloratstaube bedeckte oder mit Chloratlösung getränkte und dann getrocknete Holzkörper ist selbstverständlich im höchsten Maasse feuergefährlich. Der Fussboden des Chlorathauses ist nach Jurisch zweckmässig mit Steinfliessen belegt. Das Chlorathaus selbst ist wieder durch eine Scheidewand bis zum Dache mit eiserner Thüre in zwei Räume (Trocken- und Krystallisirraum) abgetheilt.

Die Chloratfabrikation hat augenblicklich — namentlich in England — keine ungünstigen Chancen. Eine ganze Reihe neuer Chlor-Gewinnungsverfahren (vgl. S. 428 bis S. 438) kann ihr das bei dieser Fabrikation in so grossen Mengen[1]) benöthigte Chlor liefern, während andererseits durch freiwillige Vereinbarungen der englischen Fabrikanten der andere Hauptconsument für das Chlor, die Chlorkalkfabrikation, auf gewissen Grenzen erlaubter Maximalproduction in den einzelnen Fabriken gehalten werden muss.

Da 90 Proc. des in die Octagons eingeleiteten Chlors in den Abflusslaugen verloren gehen, so sind die neueren Versuche[2]), Kaliumchlorat mittelst Magnesia darzustellen und das Chlor des abfallenden Chlormagnesiums nach einem der eben citirten neueren Verfahren zu gewinnen, bedeutungsvoll.

Die aus den Krystallisirgefässen abfliessenden Mutterlaugen bestehen im Wesentlichen aus Chlorcalciumlösung und enthalten ausserdem den Chloratverlust und den nöthigen Ueberschuss an Chlorkalium.

Neuerdings verwendet man (namentlich beim Drucke mit Anilinschwarz) zuweilen das chlorsaure Natron an Stelle des Kalisalzes, weil ersteres den

---

gedampft wurde, bis ein Muster nach mässigem Abkühlen im Sommer 62 bis 68° Tw. und im Winter 58 bis 64° Tw. anzeigte. Mitunter beendigte man das Eindampfen auch schon bei 56° Tw., nämlich bei schwacher ursprünglicher Lauge, um die Flüssigkeit in der Pfanne nicht gar zu tief sinken zu lassen.

[1]) Zu 1 Th. Kaliumchlorat ist siebenmal so viel Chlor nöthig, als für 1 Th. Chlorkalk.

[2]) Vergl. hierüber Biedermann's Techn.-Chem. Jahrbuch **11**, 102 (Verbindung der Chloratfabrikation mit dem Magnesiaverfahren von Muspratt u. Eschelmann).

Vorzug viel grösserer Löslichkeit hat (siehe unten bei Prüfung des fertigen Salzes). Man stellt das Natronsalz aus dem Kalisalz u. A. dadurch her, dass man Soda in Kieselfluorwasserstoffsäure löst, chlorsaures Kali mit der erhaltenen Lösung von Kieselfluornatrium kocht und die vom Niederschlage abfiltrirte Lösung verdampft und krystallisiren lässt.

B. Die analytische Controle.

Dieselbe hat sich im Wesentlichen auf drei Punkte zu erstrecken:

1. Muss sie den Gehalt der in die Abdampfpfannen gelangenden klaren Lauge an Calciumchlorat ermitteln, um unter gleichzeitiger Messung des Volumens der Lauge den nöthigen Zusatz an Chlorkalium zu berechnen. 2. Muss in der aus den Krystallisirgefässen abfliessenden Mutterlauge der Chloratverlust (Kaliumchlorat, bei ungenügendem Zusatz von Chlorkalium auch Calciumchlorat) und der zum Gelingen der Operation nöthige Ueberschuss an Chlorkalium constatirt werden. 3. Wird das fertige Salz selbst auf verschiedene Verunreinigungen geprüft.

1. Pfannenlauge[1]). Die Bestimmung des Calciumchlorates erfolgt nach der beim Braunstein (MnO_2-Gehalt) S. 448 angegebenen Methode und in dem dort in Fig. 57 abgebildeten Apparate mit Kautschukventil. Ein bestimmtes Volumen der zum Einfliessen in die Abdampfpfannen bestimmten Lauge wird in einen Kochkolben pipettirt, zur Austreibung des freien Chlors gekocht, abgekühlt und mit einer genügenden Menge der sauren Eisenlösung und überschüssiger Schwefelsäure versetzt. Alsdann wird der Kolben mit dem das Kautschukventil tragenden Gummistopfen verschlossen und nun erwärmt, schliesslich bis zum Kochen, welches nur 2—3 Minuten anzuhalten braucht. Es ist dann alles Chlorat in Chlorid und Sulfat verwandelt und hat eine entsprechende Quantität Ferrosulfat in Ferrisulfat umgewandelt

$$Ca\,Cl_2\,O_6 + 12\,Fe\,O = Ca\,Cl_2 + 6\,Fe_2\,O_3.$$

Nach dem Erkalten titrirt man mit Halb-Normal-Chamäleon (S. 250) zurück und erfährt so die Menge des consumirten Ferrosulfates und damit diejenige des Chlorates. Das dem Chlorat entsprechende Chamäleon (also das zur Titerstellung der Eisenlösung verbrauchte, minus dem beim Rücktitriren verbrauchten) giebt ohne Weiteres durch einen einfachen Factor das Chlorat und durch einen anderen das äquivalente Chlorkalium. Da Halb-Normal-Chamäleon für jeden Cubikcentimeter 0,004 g Sauerstoff, 122,6 $KClO_3$ aber 480 abgiebt, so muss jener per Cubikcentimeter auch $\frac{122{,}6}{12 \times 1000} = 0{,}01021$ $KClO_3$ oder 0,00621 KCl entsprechen. Gesetzt, das

[1]) Nach Lunge's, in seinem Handb. der Sodaindustrie II, 893, mitgetheilter Methode.

anzuwendende käufliche Chlorkalium enthalte 95 Proc. K Cl, so wird der letzte Factor zu $\frac{0{,}00621 \times 100}{95} = 0{,}006537$. Also wenn man 2 ccm der Chloratlauge angewendet und dafür Eisen äquivalent mit 15,5 ccm Halb-Normal-Chamäleon verbraucht hat, so wird man auf jedes Liter der Lauge $15{,}5 \times 500 \times 0{,}006537$ g 95proc. Chlorkalium zusetzen müssen.

Will man die Rechnung noch mehr vereinfachen, so setzt man in den Factor ein- für allemal die Anzahl der Liter per Centimeter Ablesungshöhe ein. Wenn z. B. die Absatzkästen 3 m × 2 m weit wären, so würde jeder Cubikcentimeter ihrer Höhe = 60 Liter Flüssigkeit sein; nimmt man also für jede Probe 2 ccm Flüssigkeit, so würde dann der constante Factor für 95proc. Chlorkalium bei Verbrauch von x Cubikcentimetern Halb-Normal-Chamäleon werden:

$$x \times 500 \times 60 \times 0{,}006537 = 196{,}11\ x.$$

Für jeden Cubikcentimeter Chamäleon, das auf 2 ccm Chloratlauge gebraucht wurde, müssten also auf jeden Cubikcentimeter Höhe der Absatzkästen 196,11 g 95proc. Chlorkalium angewendet werden.

2. Prüfung der Mutterlauge der Krystallisirgefässe. Man rechnet, dass mindestens 10 Proc. alles Kaliumchlorates in den Mutterlaugen verloren gehen und dass letztere hiervon etwa zwischen 18 und 36 g pro Liter enthalten. In der Regel wird man 25 g Kaliumchlorat pro Liter Mutterlauge rechnen können. Steigt der Gehalt wesentlich über letztere Zahl, so wurde entweder in den Pfannen nicht stark genug concentrirt, oder in den Krystallisirgefässen zu kurze Zeit krystallisiren gelassen, oder es fehlte endlich am genügenden Zusatz von Chlorkalium.

Das Kaliumchlorat wird nach No. 1 ermittelt; die Chlorkaliumbestimmung, welche mindestens 10 g Chlorkalium per Liter mehr ergeben soll, als die anwesende Chlorsäure erfordert, wird mittelst Platinchlorid ausgeführt.

3. Prüfung des fertigen chlorsauren Kalis. A. Qualitative Prüfungen. Dasselbe soll weder alkalisch, noch sauer reagiren und nicht hygroskopisch sein. Löst man eine grössere Menge (etwa 50 g), so soll eine vollkommen klare, von Bodensatz und namentlich auch von organischer Substanz vollkommen freie Lösung entstehen, welche mit Chlorbarium keine Reaction auf Sulfate, mit Silberlösung nur eine schwache Reaction auf Chloride geben darf (Spuren von von der Darstellung anhaftendem Chlorkalium sind nur sehr schwer völlig zu entfernen). Mit Schwefelammonium soll keine Fällung (Blei, Eisen, Mangan) entstehen.

Im Folgenden sind die von Krauch[1]) angegebenen Prüfungsvorschriften mit einem * kenntlich gemacht.

---

[1]) „Prüfung der chemischen Reagentien", 2. Aufl. S. 143.

a) Ein Wassergehalt (mechanisch eingeschlossene Mutterlauge) verräth sich durch Knistern bei gelindem Erhitzen.

*b) Metalle[1]), Erden und Chlorid. Die wässerige Lösung (1 : 20) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser, noch durch Ammoniumoxalat, noch durch Silberlösung verändert werden.

Speciell auf Mangan prüft man nach Rasenack[2]) durch Schmelzen einer Probe im Silber- oder Porzellantiegel mit Kalihydrat (grüne Schmelze, die sich in Wasser mit grüner Farbe löst; nach dem Uebersättigen mit Essigsäure erscheint die Flüssigkeit roth).

c) Natron (Chlornatrium) wird durch die weisse Fällung mit Kaliumantimoniat erkannt. Chlorkalium und Chlornatrium sind häufige Verunreinigungen des chlorsauren Kalis. Man kann desshalb, falls es sich nicht um absolut chemisch reines Kaliumchlorat handelt, ein schwaches Opalisiren (jedoch keinenfalls eine wirkliche stärkere Trübung) mit Silberlösung gestatten.

d) Auf unterchlorigsaure Salze prüft man nach Stahlschmidt[3]), indem man einige Gramm des chlorsauren Kalis in einer kleinen Retorte erhitzt, das entwickelte Sauerstoffgas durch wenig destillirtes Wasser leitet und letzteres in zwei Hälften theilt. Die eine wird mit einigen Tropfen Lackmustinctur, die andere mit schwacher Indigolösung versetzt. Entfärbung in beiden Fällen zeigt Chlor, d. h. unterchlorigsaure Salze an. Die Gegenwart derselben im chlorsauren Kali erklärt nach Stahlschmidt den deutlichen Chlorgeruch, welchen nicht selten der in Gasometern aufgefangene Sauerstoff zu zeigen pflegt. (Vgl. übrigens hierüber Jurisch in seinem „chlorsaures Kali".)

e) Weinsteinsäure wurde nach Pharm. Z. (1889, 246) beim Erwärmen der wässerigen Lösung im Wasserbade (deutlicher Chlorgeruch) schon beobachtet.

f) Kaliumnitrat[4]). Man erwärmt 1 g des Salzes mit 5 ccm Natronlauge; entsteht hierbei in Folge eines Gehaltes von Ammoniumverbindungen Ammoniak, so kocht man, bis alles Ammoniak vertrieben ist. Sodann bringt man in die erkaltete Flüssigkeit je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver und erwärmt von Neuem. Jetzt auftretendes Ammoniak rührt von einem Gehalte an Nitrat her.

Es ist durchaus unrichtig, an der alkalischen Reaction der Schmelze des

[1]) Otto (Ausmittelung der Gifte, 1884) empfiehlt die Prüfung auf Blei und (bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen) auf Arsen; v. Itallie (Apoth. Z. **1890**, 686) fand in einem in Wasser sich nicht völlig lösenden Kaliumchlorat einen weissen, pulverigen Rückstand von kohlensaurem Blei.

[2]) „Lexikon der Verfälschungen" von Dammer, S. 423.

[3]) Bolley-Stahlschmidt, „techn.-chem. Untersuchungen", 5. Aufl. S. 170.

[4]) Nach Krauch, l. c. S. 143 und Rasenack (Dammer's Lexikon S. 423).

Kaliumchlorates das Vorhandensein von Salpeter erkennen zu wollen, wie die deutsche Pharmacopoe vorschrieb. Denn schon Vulpius[1]) constatirte, dass auch völlig nitratfreies Chlorat einen alkalischen Schmelzrückstand giebt, und Scholvien[2]) bekam mit vielmals umkrystallisirtem, vollkommen nitratfreiem Kaliumchlorat stets einen alkalisch reagirenden Glührückstand. Dieser, in der vierfachen Menge Wasser gelöst, kalt mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, gab auf Zusatz von Jodzinkstärkelösung sofort eine blaue Färbung. Die Lösung, mit Diphenylamin gemischt und mit concentrirter Schwefelsäure unterschichtet, gab sofort den tief blauen Ring. Die Vermuthung, dass sich vielleicht Kaliumsuperoxyd und dadurch in der Lösung Wasserstoffsuperoxyd gebildet habe, wurde durch Jodzinkstärkelösung bei Anwendung der Traub'schen Reaction[3]) (Zusatz von Kupfersulfat- und Eisenoxydulsalzlösung) widerlegt. Scholvien nimmt daher die Bildung einer niederen Chlorsauerstoffverbindung an und zwar konnte er neben dieser Verbindung selbst die kleinsten Mengen absichtlich zugesetzten Salpeters noch durch Brucinlösung nachweisen (Chlorkalium verhält sich ähnlich).

Die Prüfung Scholvien's auf Salpeter (l. c.) ist folgende: Das chlorsaure Kali wird erhitzt, bis das restirende Chlorkalium nochmals geschmolzen ist. Die Lösung der Schmelze in Wasser darf nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure durch Jodzinkstärkelösung nicht bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt werden. Eine lichte Blaufärbung ist zulässig. Denn schon 0,01 Proc. Salpeter verursacht eine so intensive Färbung, dass die Flüssigkeit völlig undurchsichtig wird.

B. Quantitative Bestimmungen. a) Den Gehalt an Chlorat ermittelt man nach Krauch (l. c.) wie folgt: 0,100 g Kaliumchlorat wird mit überschüssiger Salzsäure im Bunsen'schen Chlorbestimmungsapparat destillirt und das entwickelte Chlor in einer überschüssigen Lösung von Jodkalium absorbirt. Das freie Jod wird mit $^1/_{10}$-Thiosulfat zurücktitrirt. War das Kaliumchlorat rein, so muss man 48,9 ccm $^1/_{10}$-Thiosulfat hierbei verbrauchen.

Nach Rasenack[4]) verfährt man zur Bestimmung des Chlorates wie folgt. Aus der Lösung von 0,3—0,4 g Substanz in ca. 100 ccm Wasser wird das Chlorid mit Silberlösung genau gefällt unter Beihülfe von Kaliumchromat, alsdann fügt man einige Tropfen Silberlösung mehr hinzu und bringt durch starkes Rühren der Flüssigkeit den entstandenen Niederschlag

[1]) Pharm. Centr. **1884,** 566.

[2]) Apoth. Z. **1887,** 408; vergl. über diese Frage des Salpeternachweises im Kaliumchlorat auch die erschöpfende Literaturzusammenstellung in Jurisch „chlorsaures Kali" (S. 4—7).

[3]) M. Traub, Ber. **1884,** 1894.

[4]) Dammer's „Lexikon der Verfälschungen", S. 423.

zum Zusammenballen; alsdann setzt man noch etwas Kaliumchromat hinzu, so lange die Röthung noch zunimmt, wodurch das überschüssige Silber wieder gefällt wird, und nun noch einen geringen Ueberschuss von Chromat. Darauf filtrirt man in einen Kolben, wäscht Niederschlag und Filter mit Wasser aus, säuert das vereinigte (durch überschüssiges Kaliumchromat gelb gefärbte) Filtrat stark mit Schwefelsäure an, bringt in den schräg gestellten Kolben einige Stücke metallischen Zinks und lässt die Substanzen in Berührung, bis sich reichliche Wasserstoffentwickelung bemerkbar macht und die Flüssigkeit rein grün geworden ist. Sodann ist auch sämmtliches Chlorat zu Chlorid reducirt. Man trennt die Lösung von dem überschüssigen Zink und von etwa abgeschiedenen Kohleflocken durch Filtration, spült Kolben und Filter mit Wasser nach und versetzt das in einem Becherglase gesammelte Filtrat mit Silbernitrat. Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter und verfährt mit demselben in gewöhnlicher Weise.

Neuerdings haben de Koninck[1]) und Nihoul eine Methode und einen neuen Apparat zur Bestimmung der Nitrate und Chlorate angegeben.

b) Zur Bestimmung des Chlorkaliums, der wesentlichsten Verunreinigung des chlorsauren Kalis, titrirt man die Lösung von etwa 1 g in 100 ccm Wasser mit Silberlösung.

Ueber die Löslichkeit des chlorsauren Kalis seien hier noch einige Angaben gemacht. 100 Th. Wasser lösen bei 15° nur etwa 6 Th. chlorsaures Kali, aber circa die 15fache Menge chlorsaures Natron. Bei höheren Temperaturen (von etwa 60° an) steigt dagegen die Löslichkeit des chlorsauren Kalis relativ stark. So werden bei 100° von 100 Th. Wasser ca. 60 Th. chlorsaures Kali (und ca. 230 Th. chlorsaures Natron) gelöst.

[1]) Z. angew. Ch. **1890**, 477.

VII. Potasche.

Von

C. Kretzschmar,

Chemiker der Farbwerke in Höchst und ehem. Chemiker der Potasche- und Salpeterfabrik von Vorster & Grüneberg in Kalk bei Köln.

Die Fabrikation der Potasche aus Chlorkalium geschieht, wie bekannt, im Allgemeinen in analoger Weise, wie die der Soda nach Leblanc. Wie der Gang der Fabrikation, so fällt auch in vielen Punkten die analytische Controle derselben mit der der Sodafabrikation zusammen, und die in den Abschnitten „Sulfat", „Soda", „Sodarückstand" und „Kaustische Soda" dieses Buches beschriebenen Methoden sind zum Theil auch zur Ausübung der Controle für Potaschefabrikation anwendbar, wenigstens insoweit, als es sich nicht um die Bestimmung von Kali handelt, sondern von den Körpern, deren Vorhandensein resp. Bildung durch die Natur der Rohmaterialien und durch den Verlauf des Processes in gleicher Weise bedingt ist, wie bei der Sodafabrikation. Man verfährt beispielsweise bei der Bestimmung von Schwefelkalium in den Potaschschmelzen genau so, wie bei der Ermittelung des Gehaltes der Rohsoda an Schwefelnatrium, ebenso bestimmt man das Ferrocyankalium in der Potaschlauge in gleicher Weise, wie das Ferrocyannatrium in der Rohsodalauge u. s. w. Es mögen daher in diesem Abschnitte hauptsächlich die analytischen Methoden, nach denen das Kali in den verschiedenen bei der Potaschefabrikation auftretenden Rohmaterialien, Zwischen- und Endproducten bestimmt wird, Platz finden, die Bestimmungsweisen der sonstigen Körper, soweit sie mit denen der entsprechenden Verbindungen im Sodabetrieb identisch sind und in anderen Abschnitten dieses Buches bereits behandelt wurden, seien nur kurz erwähnt.

A. Chlorkalium.

Das behufs Fabrikation von Potasche in Kalisulfat umzuwandelnde Chlorkalium stammt zum grössten Theil aus Stassfurt; ein verhältnissmässig nur geringer Theil wird bei der Verarbeitung von Schlempekohle auf Kalisalze gewonnen.

I. Stassfurter Chlorkalium.

Dasselbe enthält alles Kali an Chlor gebunden, und es genügt daher in den meisten Fällen, das Kali zu bestimmen und auf Chlorkalium umzurechnen; so wie es in den Sulfatofen kommt, hat es selten weniger als 98% KCl; ist es minderprocentig, so sind ausser der Kalibestimmung die Bestimmungen der Verunreinigungen, als Natron, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure, Wasser und Rückstand oft wünschenswerth.

1. Bestimmung des Chlorkaliums. Die Bestimmung des Kalis im Chlorkalium, wie in allen übrigen in der Kalisalzindustrie vorkommenden Kalisalzen geschieht ausschliesslich gewichtsanalytisch mit Platinchlorid; es sind zwar verschiedene andere Methoden[1]) in Vorschlag gebracht und wohl auch theilweise zur Ausführung gekommen, sie haben sich jedoch in der Praxis nicht einzubürgern vermocht, theils ihrer umständlichen Ausführung halber, theils wegen der ungenauen Resultate, welche sie liefern. — Bei den Kalibestimmungen mit Platinchlorid hat man das bei „Bestimmung des Kali" im Abschnitte „Handelsdünger" sehr zutreffend Gesagte zu beachten; es sei jedoch bemerkt, dass das unter Punkt 4 daselbst erwähnte Befeuchten des Abdampfrückstandes mit Wasser bei der Analyse von hochprocentigen Chlorkalien und Potaschen wegfällt, da bei letzteren neben Kalium- und Natriumplatinchlorid gar kein, bei ersteren nur sehr wenig Calcium- und Magnesiumplatinchlorid auftritt und das Natriumplatinchlorid sich nach Precht[2]) in absolutem Alkohol leichter und vollständiger löst, als in wasserhaltigem.

Man verfährt bei der Analyse nun folgendermassen[3]): Man wägt in einem tarirten Porzellantiegel genau 10 g des zu analysirenden Chlorkaliums ab, bringt diese unter schliesslichem Nachspülen mit kaltem Wasser mittelst eines Trichters, dessen Rohr ca. 1 cm unter der Kegelfläche abgesprengt ist, in einen $^1/_2$-Literkolben und füllt, nachdem das Salz gelöst ist, mit Wasser bis zur Marke auf. Man schüttelt alsdann, indem man den Kolben mit dem Ballen der rechten Hand verschliesst, gut um und bringt, nach dem Filtriren in einen trockenen oder zweimal mit je ca. 50 ccm der Lösung ausgespülten Kolben, 10 ccm des Filtrats (entsprechend 0,2 g Chlorkalium) in eine fehlerfreie möglichst glatte Porzellanschale, setzt Platinchloridlösung in geringem Ueberschuss zu und verdampft im Dampfbad zur Trockne. (Auf das genaue Abpipettiren dieser 10 ccm hat man, wie eigentlich naheliegend, die grösste Sorgfalt zu verwenden, da 0,01 ccm, zu

---

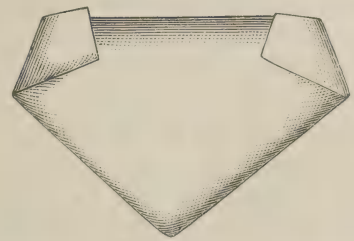
[1]) Vergl. Fresenius, Quant. Anal. Bd. II, S. 291.

[2]) Fresenius, Z. anal. Ch. **18**, 514.

[3]) Vergl. die Abhandlungen von Precht, Z. anal. Ch. **18**, 509 und von Zuckschwerdt u. West daselbst **20**, 190.

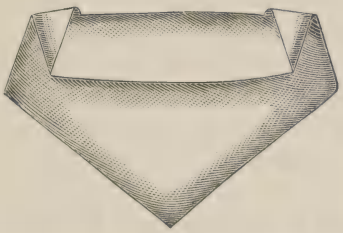
viel oder zu wenig abgemessen, im Endresultat schon eine Differenz von ca. ± 0,1% KCl bedingt. Man controlirt daher sich selbst und die Pipette von Zeit zu Zeit dadurch, dass man destillirtes Wasser von 15° C. in einen Porzellantiegel abpipettirt, wägt und sich die Bedingungen des Einstellens zur Marke und des Entleerens der Pipette, unter denen das Gewicht genau 10 g beträgt, einprägt und unter genau den gleichen Bedingungen bei späteren Messungen verfährt.) War das zugesetzte Platinchlorid nicht ganz frei von Salzsäure — und dies pflegt gewöhnlich der Fall zu sein —, so muss man nach dem Eindampfen der Flüssigkeit das Erwärmen im Dampfbad so lange fortsetzen, bis ein Geruch nach Salzsäure nicht mehr wahrzunehmen ist. Alsdann lässt man die Schale erkalten, übergiesst die gelbe Krystallmasse mit ca. 15 ccm 90 procentigem Alkohol, lässt einige Minuten stehen und filtrirt das Kaliumplatinchlorid auf ein bei 130° getroknetes und gewogenes Filter. Nach gehörigem Auswaschen mit 90 pro-

Fig. 63.



Vorderseite.

Fig. 64.



Rückseite.

centigem Alkohol — anfangs unter Decantation — faltet man das Filter zusammen, wie es obenstehende Abbildung zeigt, trocknet es 15—20 Minuten bei 130° und wägt es zwischen zwei Uhrgläsern; aus dem gefundenen Kaliumplatinchlorid findet man durch Umrechnung die Procente an Chlorkalium. — Hat man Wasserleitung zur Verfügung, so empfiehlt es sich, zwecks rascheren Filtrirens, den Kaliniederschlag mittelst einer Geissler'schen Wasserluftpumpe abzusaugen; ein eventuelles Reissen des Filters verhütet man durch Anwendung eines durchlöcherten Platinconus. Dafür, dass das Kaliumplatinchlorid nicht mit durch das Filter geht, bürgt dessen grobkrystallinische Beschaffenheit. — Bezüglich der Reinheit der zu verwendenden Platinchloridlösung ist zu bemerken, dass sie absolut frei von Salpetersäure sein und der durch Verdampfen von ca. 10 ccm Lösung erhaltene Rückstand sich vollkommen klar in 90 procentigem Alkohol lösen soll (Abwesenheit von Platinchlorür). Die Aufarbeitung der Platinrückstände geschieht in der S. 171 dieses Bandes angegebenen Weise. Das Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad mit concentrirter

Salzsäure ist so oft zu wiederholen, bis alle Salpetersäure verjagt ist; ein weiteres längeres Erwärmen ist zu vermeiden, da dadurch das Platinchlorid leicht theilweise in Platinchlorür übergeht.

Das Lösen des krystallinischen Platinchloridkuchens erfolgt unter Anwendung einer eben zureichenden Menge Wasser, um etwa vorhandene schwerlösliche Verunreinigungen nicht mit in Lösung zu bringen. Das Filtrat verdünnt man mit Wasser so weit, dass man zu jeder Kalibestimmung 5—7 ccm nöthig hat (alsdann enthält es ca. 5 Proc. Pt), bei einiger Uebung erkennt man den gewünschten Grad der Concentration ziemlich leicht an der Intensität der gelben Farbe. Die so verdünnte Lösung verwahrt man in einer Literflasche mit einfach durchbohrtem Kautschukstopfen, durch dessen Durchbohrung eine in $^1/_{10}$ ccm getheilte Stechpipette geht, vermittelst welcher man das Abmessen der Lösung bewerkstelligt.

Ein von Dubernard[1]) veröffentlichtes, in der Technik jedoch nicht angewendetes Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von Kali besteht darin, dass man die kalihaltige Lösung mit einer gemessenen Menge Natriumplatinchloridlösung von bekanntem Wirkungswerth behandelt, das gefällte Kaliumplatinchlorid abfiltrirt und im Filtrat die Menge des überschüssig zugesetzten Natriumplatinchlorids nach der Reduction mit Zink durch Titration mit Silberlösung ermittelt. Bei der Anwesenheit von Chloriden ist das Chlor zuvor zu bestimmen und bei der Berechnung zu berücksichtigen.

2. Zur Bestimmung des Chlornatriums löst man 10 g Chlorkalium in Wasser, kocht zur Fällung der Magnesia[2]) mit etwas Kalkmilch, filtrirt und wäscht aus. Das Filtrat versetzt man heiss mit Chlorbarium, bis alle Schwefelsäure ausgefällt ist, lässt erkalten, fügt Ammon und kohlensaures Ammon zu, um Kalk und Baryt zu fällen, filtrirt, dampft zur Trockne, entfernt die Ammonsalze durch gelindes Glühen, behandelt mit etwas Wasser und fällt mit Ammon und kohlensaurem Ammon den letzten Rest Baryt und Kalk. Die reinen Chloralkalien wägt man gewöhnlich, bestimmt in einem aliquoten Theil der Lösung das Kali mit Platinchlorid und berechnet das Natron aus der Differenz; seltener bestimmt man das Natron direct nach folgender Methode — in welchem Falle ein Wägen der Chloralkalien überflüssig ist. Man verdampft die ganze Lösung der Chlormetalle (= 10 g Chlorkalium) mit einem Ueberschuss von Platinchlorid zur Trockne, zieht aus der Krystallmasse das Natriumplatinchlorid mit 90proc. Alkohol aus, verdampft die filtrirte Lösung in reiner Platinschale

[1]) Chem. soc. Journ. **58**, 1262 und Z. anal. Ch. **1886**, Heft 4. Vergl. auch die ähnlichen Methoden von Mohr, daselbst **21**, 405 und von Koninck, daselbst **21**, 406.

[2]) Vergl. Fresenius, Quant. Anal., Bd. II, S. 290.

zur Trockne und glüht, nachdem man eine geringe Menge reiner Oxalsäure zugegeben hat[1]), anfangs gelinde, später stärker. Der Glührückstand besteht aus metallischem Platin und Chlornatrium; durch Behandeln mit heissem Wasser bringt man letzteres in Lösung. Man filtrirt ab, wäscht mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction aus, bestimmt im Filtrat das Chlor durch Titriren mit Silberlösung und berechnet aus dem gefundenen Chlor das in 10 g des angewendeten Chlorkaliums enthaltene Chlornatrium.

3. Zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia löst man 10 g Chlorkalium in heissem Wasser auf, setzt zu dem Filtrat Chlorammonium, Ammoniak und oxalsaures Ammoniak, lässt 2—3 Stunden in der Wärme stehen, filtrirt, glüht schwach und wägt den Kalk als kohlensauren Kalk. Im Filtrat vom oxalsauren Kalk bestimmt man die Magnesia mit phosphorsaurem Natron.

4. Die Schwefelsäure, wenn solche überhaupt vorhanden, bestimmt man durch Lösen von 10 g Chlorkalium in heissem Wasser, Filtriren und Fällen des Filtrates mit Chlorbarium.

Die gefundene Schwefelsäure nimmt man als an Kalk gebunden an und rechnet die übrig bleibende Menge Kalk auf Chlorcalcium um. Die Magnesia betrachtet man als an Chlor gebunden. Ist die Menge der Schwefelsäure grösser, als der gefundenen Kalkmenge entspricht, so bindet man den Ueberschuss derselben an Magnesia; es wird dies nur in den seltensten Fällen vorkommen, meist stellt sich durch die Berechnung neben Kalium und Natrium auch das Magnesium und ein Theil des Calciums als an Chlor gebunden heraus.

5. Die Feuchtigkeit bestimmt man durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen im Luftbad bei 150°.

6. Der in Wasser unlösliche Rückstand wird in der Weise bestimmt, dass man die behufs der Kalkbestimmung hergestellte Lösung von 10 g Chlorkalium durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt und das Filter nach vollständigem Auswaschen und Trocknen mit dem darauf befindlichen Rückstand wägt. — Eine directe Bestimmung des Rückstandes wird nur in den seltensten Fällen ausgeführt, meist bezeichnet man die Differenz von Summe der gefundenen Procente und 100 mit Rückstand + Verlust.

II. Chlorkalium aus Schlempekohle.

In dem aus der Schlempekohle stammenden Chlorkalium ist nicht alles Kali an Chlor gebunden, es enthält oft bis zu 20 Proc. schwefel-

[1]) Dieselbe erleichtert die vollständige Zersetzung des Natriumplatinchlorids: vergl. Fresenius, Quant. Anal. Bd. I, S. 219.

saures und bis zu 5 Proc. kohlensaures Kali, ausserdem noch einige Procente kohlensaures Natron. Zur Werthbestimmung und zur Berechnung der behufs Umwandlung in Sulfat nothwendigen Schwefelsäure ist daher eine vollständige Analyse nicht zu umgehen.

Man löst zu dem Zweck 10 g Chlorkalium in 500 ccm Wasser und verwendet vom Filtrat:

10 ccm zur Kalibestimmung,
10 ccm zur Chlorbestimmung,
50 ccm zur Schwefelsäurebestimmung
und 50 ccm zur Bestimmung von Alkalinität.

Die Bestimmung selbst führt man nach den unter „Potasche“ angeführten Methoden aus; beträgt der Gehalt an schwefelsaurem Kali über 10 Proc. und kommt es bei der Analyse auf einen hohen Grad von Genauigkeit an, so wird das Kali in der sub „Sulfat“ beschriebenen Weise bestimmt.

Wasser und eventl. Rückstand bestimmt man wie im Stassfurter Chlorkalium.

B. Kalisulfat.

I. Aus Stassfurter Chlorkalium.

Die alltäglich wiederkehrenden Bestimmungen von Chlorkalium und freier Säure werden in derselben Weise ausgeführt, wie im Natronsulfat (S. 298). Da man aus dem Gehalt an beiden Körpern wegen des noch als Verunreinigung auftretenden schwefelsauren Natrons auf die Güte des Kalisulfates nicht schliessen kann, machen sich Bestimmungen des schwefelsauren Natrons und, da dasselbe nur indirect bestimmt werden kann, vollständige Analysen oft nothwendig. Man verfährt dabei folgendermaassen:

1. Gesammt-Kali. Man bringt 10 g Sulfat in einen 500 ccm-Kolben, kocht mit ca. 200 ccm Wasser, wobei sich das Eisen als Oxyd abscheidet, füllt nach dem Erkalten zur Marke auf und filtrirt. Vom Filtrat pipettirt man 50 ccm in einen 250 ccm-Kolben ab, setzt ca. 10 ccm conc. Salzsäure und 100 ccm Wasser zu und erhitzt zum Kochen. Zu der siedenden Flüssigkeit tröpfelt man so lange Chlorbariumlösung (1 : 10), bis auf weiteren Zusatz davon eine nur noch schwache Trübung entsteht, d. h. bis ein nur noch kleiner Theil der Schwefelsäure ungefällt ist. Nach jedesmaligem Zusatz einer neuen Portion Chlorbarium lässt man den Niederschlag sich absetzen; in der darüberstehenden klaren Flüssigkeit kann man mit ziemlicher Schärfe erkennen, wann man mit dem Zufügen von Chlorbarium innezuhalten hat. Hat man einmal den richtigen Zeitpunkt überschritten, so setzt man je nach der Menge des überschüssigen Chlorbariums mehr oder weniger verdünnte Schwefelsäure zu und beginnt die Operation von Neuem oder man fällt frische 50 ccm Sulfatlösung; letzterem ist, wenn der Ueberschuss an Chlorbarium ein einigermaassen bedeutender ist, entschieden

der Vorzug zu geben, da der schwefelsaure Baryt stets geringe Mengen von Chlorkalium mit sich niederreisst[1]) und mit der Menge desselben auch die Unrichtigkeit des Resultates wächst. Ist die Fällung beendet, so füllt man nach dem Erkalten der Flüssigkeit den 250 ccm-Kolben bis zur Marke mit Wasser, schüttelt um und filtrirt. Vom Filtrat dampft man 50 ccm (entsp. 0,2 g Sulfat) auf ca. 10 ccm ein, versetzt mit Platinchlorid und wägt schliesslich das Kali als Kaliumplatinchlorid.

Die Methode liefert leicht etwas zu niedrige Resultate, da, wie bereits bemerkt, der schwefelsaure Baryt stets geringe Mengen von Chlorkalium mitreisst.

Als sehr zweckmässig und äusserst genau hat sich folgendes Verfahren bewährt, welches zuerst von Correnwinder und Contamine[2]) empfohlen wurde und jetzt fast allgemein an Stelle der Fällungsmethode mit Chlorbarium in Anwendung ist: Man dampft 10 ccm des Filtrats (entspr. 0,2 g Sulfat) mit Platinchlorid zur Trockne und verfährt im Uebrigen wie bei der Kalibestimmung im Chlorkalium bis auf das Wägen des getrockneten Kaliumplatinchlorids. Dasselbe löst man in heissem Wasser und versetzt nach sorgfältigem Auswaschen des Filters die kochende Lösung mit ca. 10 ccm einer mässig concentrirten Lösung von ameisensaurem Natron. Sofort tritt Reduction des Kaliumplatinchlorids zu metallischem Platin ein. Ist dies geschehen, so giebt man ca. 15 ccm conc. Salzsäure zu und erhält das Ganze so lange im Sieden, bis sich das Platin vollständig abgesetzt hat und die darüber stehende Flüssigkeit wasserhell geworden ist. Das erhaltene Platin wird auf ein Filter mit bestimmtem Aschegehalt filtrirt, geglüht und gewogen und aus dem gefundenen Gewicht der Gehalt an Gesammtkali berechnet.

2. Die Gesammtschwefelsäure bestimmt man in 50 ccm (entspr. 1 g Sulfat) durch Ausfällen mit Chlorbarium. Nach Zusatz von ca. 10 ccm Salzsäure verdünnt man mit etwa 50 ccm Wasser, erhitzt zum Kochen, nimmt das Becherglas, in dem man die Fällung vornimmt, vom Feuer weg, fügt Chlorbarium tropfenweise in mässigem Ueberschuss zu — je mehr man Chlorbarium anwendet, um so schwieriger setzt sich der Niederschlag ab und um so leichter bekommt man ein zu hohes Gewicht, da schwefelsaurer Baryt das Chlorbarium hartnäckig zurückhält — und erhitzt nochmals unter beständigem Umrühren bis zum ersten Aufwallen. Der Niederschlag setzt sich alsdann sehr rasch und vollständig zu Boden.

3. Freie Säure und Chlorkalium bestimmt man, wie angegeben und verwendet zu jeder Bestimmung je 50 ccm (entspr. 1 g Sulfat).

4. Feuchtigkeit und Rückstand ermittelt man wie im Natronsulfat.

---

[1]) Vergl. West, Fresenius, Z. anal. Ch. **1881,** 357.

[2]) C. r. **89,** 907.

5. Das gefundene Chlor berechnet man auf Chlorkalium, subtrahirt die äquivalente Menge Kali von der gefundenen Gesammtmenge und rechnet den hierbei bleibenden Rest auf schwefelsaures Kali um. Die Summe der freien und der im gefundenen schwefelsauren Kali enthaltenen Schwefelsäure subtrahirt man von der durch Ausfällen mit Chlorbarium bestimmten und findet dadurch die an Natron gebundene, mit andern Worten das schwefelsaure Natron.

II. Aus Schlempekohle.

Das aus Schlempekohle dargestellte Kalisulfat enthält keine freie Säure, sondern an deren Stelle oft kohlensaures Kali und kohlensaures Natron. Man bestimmt in demselben Kali und Schwefelsäure in gleicher Weise, wie im sauren Sulfat. Ein Kochen der Lösung vor dem Auffüllen zur Marke wie beim sauren Sulfat ist überflüssig, da das Eisen bereits durch die vorhandenen kohlensauren Alkalien gefällt ist. Die Alkalinität bestimmt man durch Kochen mit einem Ueberschuss von $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure und Zurücktitriren der nicht neutralisirten Säure mit $^1/_2$-Normal-Natron; man wendet dazu 50 ccm Sulfatlösung (= 1 g Sulfat) an. Das Chlor wird in 50 ccm Lösung durch Titriren mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung bestimmt; bei Anwesenheit von Kalium- und Natriumcarbonat kocht man vorher mit der gleichen Menge $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure, welche man bei der Festsetzung der Alkalinität zum Neutralisiren gebraucht hat. — Die gefundene Schwefelsäure sowohl, wie das Chlor berechnet man auf die entsprechenden Kalisalze, das in denselben enthaltene Kali subtrahirt man von dem gefundenen Gesammtkali und rechnet den Rest auf kohlensaures Kali um; die Differenz des letzteren und der Gesammtalkalinität ergiebt den Gehalt an kohlensaurem Natron.

C. Potaschschmelzen.

Einen Anhaltepunkt für die Güte der Potaschschmelzen bildet neben der Prüfung auf Schwefelkalium und schwefelsaures Kali und wie bei der Rohsoda neben der Prüfung mit dem blossen Auge

1. Die Bestimmung der Gesammtalkalinität; sie wird täglich mehrere Male ausgeführt. Man digerirt zu dem Zweck 10 g Schmelze mit ca. 300 ccm 30° warmen Wassers in einem 500 ccm-Kolben $^1/_2$ Stunde lang, füllt zur Marke auf, filtrirt und bestimmt in 50 ccm des Filtrats die Alkalinität durch Kochen mit einer abgemessenen Menge $^1/_2$ Normal-Schwefelsäure und Zurücktitriren mit $^1/_2$ Normal-Natron mit der Vorsicht, dass man Lackmus erst nach dem Kochen zusetzt, da die Farbe desselben durch den Schwefelwasserstoff der Lösung zerstört werden würde. Die gefundene Alkalinität drückt man in Procenten kohlensauren Kalis aus.

2. Schwefelkalium und schwefelsaures Kali bestimmt man auf dieselbe Weise, wie die entsprechenden Natriumverbindungen in der Rohsoda (S. 352) und verwendet man zu jeder Bestimmung 50 ccm des Filtrates (= 1 g Schmelze).

3. Zur Bestimmung von unterschwefligsaurem Kali neutralisirt man 50 ccm mit Essigsäure, scheidet das Schwefelkalium mit essigsaurem Zink ab, filtrirt und titrirt das Filtrat mit $^1/_{10}$ Normal-Jodlösung.

4. Behufs der seltener auszuführenden Bestimmung des wasserlöslichen Kali kocht man weitere 50 ccm (= 1 g Schmelze) in einem 250 ccm-Kolben mit Salzsäure, um die Schwefelwasserstoff-, schwefligsauren Verbindungen etc. zu zerstören, lässt, wenn die entweichenden Dämpfe nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen, erkalten, füllt zur Marke auf, filtrirt in einen trocknen Kolben, dampft vom Filtrat 50 ccm (= 0,2 g Schmelze) zur Trockne, nimmt den Verdampfrückstand mit wenig Wasser auf, setzt Platinchlorid im Ueberschuss zu und wägt das Kali als Kaliumplatinchlorid.

5. Zur Bestimmung des Gesammt-Kali kocht man in einem 500 ccm-Kolben 10 g Schmelze mit verdünnter Salzsäure bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruchs, filtrirt nach dem Auffüllen zur Marke ab und verdampft vom Filtrat 10 ccm (entspr. 0,2 g Schmelze) zur Trockne unter nachherigem Zusatz von Platinchlorid.

D. Potaschlauge.

Man bestimmt das spec. Gewicht mittelst Baumé-Aräometers und bringt 10 ccm oder bei genaueren Analysen eine dem entsprechend abgewogene Menge Potaschlauge in einen 500 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf und verwendet je 50 ccm zu den Bestimmungen von Chlorkalium, schwefelsaurem Kali, Schwefelkalium, unterschwefligsaurem Kali, Gesammt-Kali und Gesammt-Titer; die Bestimmungen selbst führt man wie in den Schmelzen aus; das Chlor bestimmt man durch Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung.

Zur Bestimmung des Aetzkali fällt man 50 ccm (= 1 ccm Lauge) in einem $^1/_4$ l-Kolben heiss mit Chlorbarium, füllt nach beendeter Fällung und dem Erkalten der Flüssigkeit mit Wasser zur Marke auf, schüttelt um, verstopft den Kolben und lässt so lange stehen, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat. Dann pipettirt man von der klaren überstehenden Lösung 50 ccm ab und titrirt möglichst rasch nach Zusatz einiger Tropfen Lackmus mit $^1/_2$ Normal-Schwefelsäure bis zur violetten Färbung. Aus den verbrauchten Cubikcentimetern berechnet man den Gehalt an Kalihydrat.

Zur Bestimmung von Ferrocyankalium titrirt man 50 ccm Lauge mit $^1/_{20}$ Normal-Kupferlösung in der auf S. 360 dieses Bandes angegebenen

Weise. — Eine Methode, welche allerdings nicht Anspruch auf die grösste Genauigkeit machen kann, jedoch häufig da angewandt wird, wo es gilt, Vergleichsresultate zu erhalten, ist folgende: Man säuert 50 ccm Lauge in der Kälte mit Salzsäure an, filtrirt den abgeschiedenen Schwefel ab und fällt im Filtrat das Ferrocyankalium mit einem Ueberschuss von Eisenchlorid. Durch längeres Stehen auf dem Dampfbad lässt man das gefällte Berlinerblau absitzen, decantirt so lange mit heissem Wasser, bis alles Eisenchlorid entfernt ist, und bringt den Niederschlag auf ein Filter. Das getrocknete Blau wird in einem Porzellantiegel geglüht und aus dem erhaltenen Gewicht von Eisenoxyd das Ferrocyankalium berechnet.

Die dem gefundenen Aetzkali, Chlorkalium, schwefelsauren Kali, Schwefelkalium, unterschwefligsaurem Kali, äquivalente Menge Kali subtrahirt man von dem gefundenen Gesammt-Kali und berechnet den Rest auf kohlensaures Kali; den Titer von Schwefelkalium, unterschwefligsaurem s. Kali, Aetzkali, kohlensaurem Kali subtrahirt man von dem bestimmten Gesammt-Titer und berechnet den Rest auf kohlensaures Natron.

E. Potasche.

Nur in seltenen Fällen interessirt den Potaschfabrikanten der Gehalt an Chlorkalium und schwefelsaurem Kali allein; von wenigstens gleich grossem Interesse ist gewöhnlich der Sodagehalt und da dieser, wie im Sulfat das schwefelsaure Natron, nur indirect festgestellt werden kann, gehören vollständige Analysen zu den alltäglich wiederkehrenden Arbeiten, und umfassen dieselben gewöhnlich die Bestimmungen von kohlensaurem und schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, kohlensaurem Natron, Wasser und Unlöslichem. Phosphorsaures und kieselsaures Kali vernachlässigt man gewöhnlich; man bestimmt es nur ausnahmsweise, namentlich in den aus Schlempekohle dargestellten Potaschen. Bei den Betriebsanalysen fasst man Wasser und Rückstand gewöhnlich zusammen und giebt dafür die Differenz von 100 und der Summe der gefundenen Procente an. Angenommen, es seien alle genannten Körper zu bestimmen, so verfährt man folgendermaassen.

Man bringt 10 g der fein gepulverten Potasche auf die bei Chlorkalium angegebene Art und Weise in einen 500 ccm-Kolben, welcher zum vierten Theil mit kaltem Wasser angefüllt ist, schwenkt, um ein Zusammenbacken der Potasche zu vermeiden, unmittelbar nach dem Einbringen bis zum Gelöstsein um, füllt zur Marke auf und filtrirt. Vom Filtrat werden

1. 50 ccm mit Salzsäure angesäuert, zum Kochen erhitzt, nachdem alle Kohlensäure ausgetrieben ist, mit Chlorbarium gefällt und im Kochen so lange erhalten, bis sich nach dem Entfernen von der Flamme der schwefelsaure Baryt rasch und vollständig absetzt. Nach dem Filtriren und Auswaschen bringt man das ungetrocknete Filter in einen glühenden

Platintiegel und berechnet aus dem gefundenen schwefelsauren Baryt den Gehalt an schwefelsaurem Kali.

2. Zu 50 ccm setzt man 7—8 ccm Salpetersäure, dargestellt durch Verdünnen von 200 ccm Säure von 1,2 spec. Gew. mit 800 ccm Wasser, fügt zu der neutralen Flüssigkeit einige Tropfen chromsaures Kali zu und titrirt das Chlor mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung. Die verbrauchten Cubikcentimeter rechnet man auf Chlorkalium um.

3. 10 ccm werden in einer Porzellanschale mit Salzsäure zur Trockne gedampft, der Verdampfungsrückstand mit Wasser aufgenommen, mit Platinchlorid versetzt und das Kaliumplatinchlorid nach der bei Chlorkalium angegebenen Methode bestimmt. Aus der Menge desselben berechnet man das Gesammt-Kali als kohlensaures Kali.

4. 50 ccm werden mit 30 ccm $^1/_2$ Normal-Schwefelsäure versetzt, 5—10 Minuten lang gekocht und die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure mit $^1/_2$ Normal-Natron zurücktitrirt. Unter den Indicatoren hat Lackmustinctur ihren alten Platz bislang noch immer behauptet; sie ist, namentlich für das an sie gewöhnte Auge, reichlich so scharf wie die übrigen neuerdings empfohlenen Indicatoren und hat vor denselben noch den Vorzug einer gewissen Beständigkeit, besonders gegenüber geringen Mengen von Schwefelwasserstoff. Die gefundene Alkalinität wird auf kohlensaures Kali berechnet.

5. 10 g Potasche werden in ca. 50 ccm kochenden Wassers gelöst, die Lösung durch ein bei 130° getrocknetes Filter filtrirt und mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen. Das Filter mit dem Rückstand wird durch behutsames Abpressen zwischen Filtrirpapier von dem grössten Theil der anhängenden Flüssigkeit befreit, bei 130° getrocknet und aus dem Mehrgewicht der Gehalt an Unlöslichem berechnet.

Im Filtrat scheidet man die Kieselsäure ab durch Eindampfen mit Salzsäure und Erhitzen des Rückstandes im Trockenschrank bis zum Verschwinden der sauren Gase; nach dem Aufnehmen mit heissem Wasser filtrirt man und wägt nach dem Trocknen und Verbrennen des Filters die Kieselsäure als solche; sie wird auf neutrales kieselsaures Kali berechnet.

Das Filtrat von der abgeschiedenen Kieselsäure macht man schwach ammoniakalisch, versetzt mit Magnesiamixtur, lässt einige Stunden stehen, bis sich der Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia klar abgesetzt hat, filtrirt und wägt die pyrophosphorsaure Magnesia. Durch Umrechnung findet man den Gehalt an drei basisch phosphorsaurem Kali.

Subtrahirt man von dem gefundenen, auf kohlensaures Kali berechneten Gesammt-Kali die den gefundenen Mengen schwefelsauren, kieselsauren, phosphorsauren Kalis und Chlorkaliums äquivalente Menge kohlensaures Kali, so erhält man das in der Potasche als solches enthaltene kohlensaure Kali.

Dasselbe wird von der gefundenen Alkalinität subtrahirt und der bleibende Rest von kohlensaurem Kali auf kohlensaures Natron umgerechnet.

6. Der Wassergehalt wird durch schwaches Glühen von 10 g Pottasche in einem Platintiegel ermittelt.

Vorausgesetzt, dass man nur kohlensaures und schwefelsaures Kali, Chlorkalium und Soda zu bestimmen hat, wie es im Betrieb thatsächlich der Fall ist, so ist man bei Einhaltung dieser Methode bequem im Stande, drei Analysen neben einander auszuführen. Bei einiger Uebung und richtiger Ausnutzung der Zeit sind dazu nicht mehr als drei Stunden Zeit erforderlich. — Die Resultate sind bei einigermaassen sicherem Arbeiten vollkommen genau; die einzelnen Manipulationen sind so einfacher Art und die ganze Analyse ist so rasch ausgeführt, dass die Methode wohl nicht leicht durch eine andere vereinfachte, dabei aber weniger genaue, wie beispielsweise die Gintl'sche[1]) verdrängt werden dürfte.

F. Schmelzrückstand.

Der beim Auslaugen der Potaschschmelzen zurückbleibende Rückstand enthält noch Kali, und zwar zum Theil in Form von wasserlöslichen Salzen, zum Theil in Form von unlöslichen Kalisilicaten, letztere vom Schmelzprocess herrührend, bei welchem die Kieselsäure aus der Asche der Schmelzkohle ihre Bildung verursachte.

1. Zur Ermittlung des Gesammt-Kalis bringt man 10 g Rückstand in einen 500 ccm-Kolben, setzt so lange verdünnte Salzsäure zu, bis ein Aufbrausen nicht mehr erfolgt, verjagt den Schwefelwasserstoff durch Kochen und oxydirt die Eisenoxydulsalze mit einigen Tropfen Salpetersäure. Alsdann fällt man im Kolben mit Ammoniak das Eisen aus, lässt erkalten, füllt zur Marke auf, filtrirt und fällt vom Filtrat 100 ccm mit oxalsaurem Ammon. Das Filtrat hiervon dampft man in einer geräumigen Platinschale (80—100 mm Durchm.) zur Trockne, trocknet den Verdampfrückstand scharf und verjagt die Ammonsalze durch schwaches Glühen (bis das zurückbleibende KCl + NaCl eben anfängt zu schmelzen). Den Glührückstand nimmt man mit Wasser auf, filtrirt etwa noch vorhandenes Unlösliches ab, dampft die klare Flüssigkeit mit Platinchlorid zur Trockne und wägt das Kali als Kaliumplatinchlorid.

2. Zur Bestimmung des wasserlöslichen Kalis kocht man anstatt mit Salzsäure mit Wasser aus, kocht vom Filtrat 100 ccm mit Salzsäure, fällt, nachdem man ammoniakalisch gemacht hat, mit oxalsaurem Ammon und verfährt im Uebrigen wie bei der Bestimmung des Gesammt-Kalis.

Der in dem Schmelzrückstand enthaltene Schwefel wird in ganz ähnlicher Weise regenerirt, wie der des Sodarückstandes. Die Untersuchung

[1]) Ber. d. österr. Ges. z. Förd. d. chem. Ind. **5**, 123.

der hierbei auftretenden oxydirten Schwefellaugen ist dieselbe, wie die auf S. 365 Nota 1 dieses Bandes citirte. Der resultirende oxydirte Schmelzrückstand wird auf Gesammt-Kali, Schwefel und Chlorcalcium untersucht.

Das Gesammt-Kali bestimmt man in der bereits angegebenen Weise.

Zur Bestimmung des Schwefels schmilzt man $^1/_2$ g Rückstand mit der acht- bis zehnfachen Menge eines Gemisches von 20 Th. chlorsaurem Kali, 20 Th. kohlensaurem Natron und 60 Th. Chlornatrium, löst die Schmelze in Wasser und fällt die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Chlorbarium. Aus dem Gewicht des abfiltrirten und geglühten schwefelsauren Baryts berechnet man den Schwefelgehalt.

Um den Gehalt an Chlorcalcium zu constatiren, kocht man 10 g Schmelzrückstand in einem $^1/_2$ l-Kolben mit Wasser auf, füllt nach dem Erkalten zur Marke auf und filtrirt. Von dem Filtrat kocht man 50 ccm (= 1 g) mit einigen ccm Salpetersäure, lässt erkalten, neutralisirt mit Natriumbicarbonat und titrirt das Chlor mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung.

Schlempekohle.

Die calcinirte Schlempekohle, wie sie aus den Spiritusbrennereien bezogen und in den Potaschfabriken einem Auslaugeprocess unterworfen wird, wird im Allgemeinen analog der Potasche untersucht; nur löst man nicht kalt, sondern kocht mit ca. 200 ccm Wasser $^1/_4$ Stunde lang. Behufs genauerer Analyse kocht man die abgewogenen 10 g Schlempekohle nicht in dem $^1/_2$ l-Kolben, sondern in einem gewöhnlichen Kolben ohne Marke, filtrirt und bringt nach dem vollständigen Auswaschen des Rückstandes Filtrat incl. Waschwasser auf 500 ccm. Die Schlempekohle enthält zuweilen Schwefelkalium und unterschwefligsaures Kali, welches beides nach der unter „Potaschschmelzen“ angegebenen Weise bestimmt wird. In diesem Falle ist es zu empfehlen, die Kalibestimmung, wie unter „Kalisulfat“ angegeben ist, auszuführen, da durch Bildung von Schwefelplatin das Gewicht des Kaliumplatinchlorid-Niederschlages zu hoch ausfallen würde. Auch muss bei der Chlortitration erst mit Salpetersäure oxydirt und darauf mit Natriumbicarbonat neutralisirt werden.

Die Beschreibung des aus Schlempekohle dargestellten Kalisulfats und Chlorkaliums ist bereits unter „Sulfat“ und „Chlorkalium“ gegeben worden.

VIII. Blutlaugensalz[1]).

Von

Dr. Böckmann.

A. Allgemein-Technisches[2]).

I. Das alte Verfahren der Blutlaugensalzfabrikation, nach welchem noch Fabriken in England und Oesterreich-Ungarn[3]) arbeiten, ist kurz folgendes: Man erhitzt stickstoffhaltige thierische Abfälle: Blut, Leder, Horn, Haare, Wolle mit viel Potasche und Eisenspänen (früher in eisernen Schalen, jetzt allgemein in Chamotteschmelzschalen) bei möglichstem Luftabschluss auf starke Rothglut zum Schmelzen; es entsteht aus Kohle, Stickstoff und Kali Cyankalium, welches in der Schmelze beständig ist, sich aber beim Auslaugen mit dem aus dem Eisen und dem Schwefel der Thierstoffe und der Potasche entstandenen Schwefeleisen leicht in Ferrocyankalium und Schwefelkalium umsetzt:

$$6\,KCN + FeS = Fe(CN)_6K_4 + K_2S.$$

Beim Eindampfen krystallisirt Blutlaugensalz aus. Die letzten, an Pottasche reichen Mutterlaugen werden zum Schmelzen öfter wieder benutzt;

---

[1]) Verf. spricht A. Gawalowski in Brünn für eingehend ertheilte technische und analytische Auskunft über Blutlaugensalz auch an dieser Stelle seinen besten Dank aus. Ueberall, wo in diesem Abschnitte Gawalowski ohne Literaturcitat erwähnt ist, sind darunter solche Privatmittheilungen an den Verf. zu verstehen.

Bekanntlich ist in Deutschland das alte Verfahren der Blutlaugensalzfabrikation ganz durch das neue (siehe oben unter „Allgemein-Technisches) verdrängt worden. Wenn trotzdem in diesem Abschnitte nur die analytische Controle des alten Verfahrens besprochen werden konnte, so liegt die Ursache hierfür nicht an dem Mangel an Bemühungen des Herausgebers, für dieses in der technisch-analytischen Literatur bis jetzt noch nicht bearbeitete neue Capitel (Blutlaugensalz aus Gasreinigungsmasse) einen geeigneten Mitarbeiter zu finden. Aus denselben Gründen, welche dem Herausgeber die Besprechung der analytischen Controle der Ammoniaksodafabrikation verbieten, haben auch die vom Herausgeber befragten Chemiker die Bearbeitung des fraglichen Abschnittes ablehnen müssen.

[2]) Unter Benutzung der Privatmittheilungen von Gawalowski und von Ost's „Lehrbuch der technischen Chemie“ (S. 279 u. 280).

[3]) Gawalowski, Chem. Z. **7**, 781.

der Auslaugerückstand, „Schwärze“ oder „Satzpulver“, reich an Kohle und Salzen, wird zur Entfärbung von Ozokerit, Paraffin, Vaselin und Oelen benutzt.

Nachfolgende Tabelle (S. 512) möge die Fabrikation des Blutlaugensalzes nach dem alten Verfahren veranschaulichen.

Gawalowski hat den Missgriff, dass früher nicht immer qualitativ gleichwerthige Laugen der alten Blutlaugensalzfabrikation wieder vereinigt, recte in den Betrieb zurückgeführt wurden, vor einigen Jahren durch eine neue, rationelle Laugenvertheilung beseitigt, bei welcher eben nur jene Laugen- und Schmelzproducte, in denen Blutlaugensalz und Nebensalze in gleichem Verhältnisse stehen, wieder vereinigt werden. Hierbei wurde also der seit langer Zeit in der Zuckerindustrie durchgreifend beachtete Grundsatz befolgt, wonach Zuckersäfte gleichen Reinheitsquotientes zusammen gehören.

So hat z. B. die 4er Lauge I. Qualität[1]) einen Reinheitsquotient von 17, d. h. 100 Theile fester Gesammtsalze enthalten 17 Theile Blutlaugensalz. Die Berechnung ist sehr einfach, indem der 100fache Blutlaugensalzgehalt durch die Menge der Gesammtsalze dividirt wird.

Demgemäss besitzt:

4er Lauge II. Qualität	14—15	Reinheit
Trockenlauge	6—7	-
Feinlauge	76—78	-
Feinsalz	98,8—99,5	-
0er Lauge	8—12	-
Rohsalz	93—96	-
Schmiersalz	78—83	-

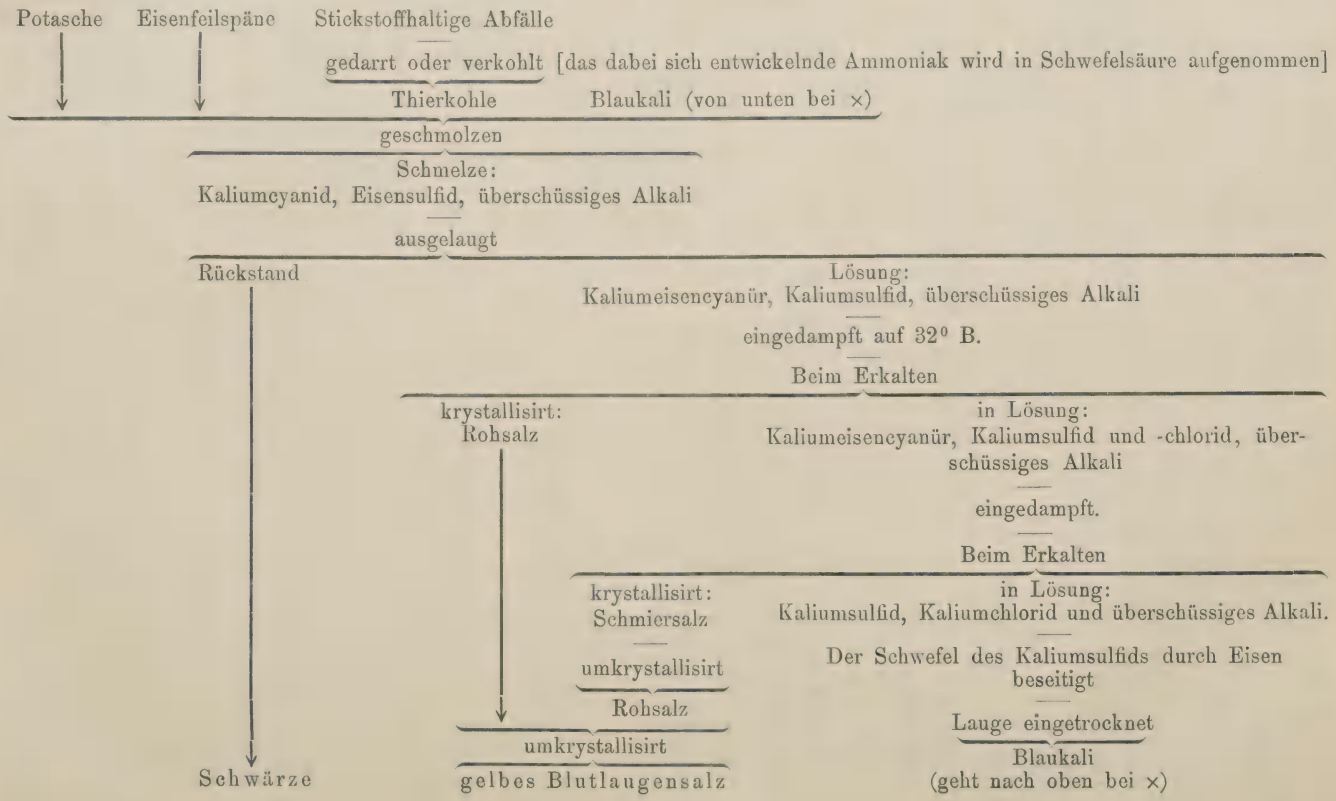
Es ist sonach nach Gawalowski der herrschende Usus, beide 4er Laugen und die Mutterlauge vom Rohsalz vereinigt zu verkochen, als ein technischer Missgriff anzusehen.

Zwar sind die in den einzelnen Blutlaugensalzfabriken eingehaltenen Schmelzverfahren je nach den angewandten Rohstoffen und den dabei auftretenden oft sehr störenden Nebenproducten verschieden[2]). Es soll desshalb auch die nachfolgende, von Gawalowski in der „Oesterr. Chem. u. Techn. Zeitung“ gelegentlich der Besprechung eines neuen Schmelzverfahrens mitgetheilte Calculation der Betriebsverluste und der Ausbeute an Feinkali nur zur Orientirung auf diesem Gebiete dienen.

[1]) Es kann hier nicht näher auf die Erklärung der verschiedenen in nachfolgender Tabelle sich findenden Bezeichnungen für Laugen und Salz verschiedener Reinheitsgrade eingegangen werden. Diese Tabelle soll vielmehr nur dem Specialisten Dienste leisten.

[2]) Gef. Privatmittheilung von Hochstetter u. Schickardt, Fabrik chem. Producte in Brünn.

Uebersicht der Fabrikation.



Der Gehalt der Schmelzen an Feinkali variirt etwa zwischen 12 und 20 Proc., beträgt durchschnittlich nicht ganz 15 Proc. und geht selten über 17 Proc. Feinkaligehalt. Nach Gawalowski (l. c.) werden nun, mit Berücksichtigung der erwähnten neuen Schmelze, welche bei $19^3/_4$ Proc. Feinkaligehalt ausserdem $32^1/_3$ Proc. kohlensaures Kali, 5 Proc. Fremdsalze und $42^3/_4$ Proc. Rohsatz aufweist, ferner mit Berücksichtigung darauf, dass der Rohsatz durchschnittlich 2 bis 3 Proc. Feinkali zurückhält und auf je 30 Th. kohlensaures Kali 2 Th. Feinkali in die schwarze Potasche übergehen, bei dieser Schmelzqualität verloren gehen:

in dem Satz rund	1 Proc.
in der Trockenlauge, resp. der schwarzen Potasche	2 -
in Form von Betriebsverlusten (Verspritzung)	0,5 -
sonach in Summa	3,5 Proc.[1])

Feinkali bei der ersten Ronde, demnach diese Schmelze bei der ersten Ronde, einschliesslich der Ausbeute aus dem Roh- und Schmiersalz, einen Effectivgewinn von 16 Proc. Feinkali ergeben müssen.

Zum Feuern der Schmelzöfen verwendet man nach Gawalowski fast ausschliesslich sehr gut gewaschene schwefelarme Steinkohle (Gries) oder Koks, seltener Holz. Die Versuche mit entschwefelter Theerfeuerung wurden als zu theuer und zu viele Schwierigkeiten verursachend aufgegeben. Für die anderen Heizungen (Pfannen, Kessel etc.) sind in Brünn Lohheizungen als sehr billiges Brennmaterial eingeführt.

Man macht im Handel einen wesentlichen Unterschied zwischen citrongelbem und orangegelbem Salz[2]). Soll das Blutlaugensalz zur Cyankaliumerzeugung dienen, so kann nach Gawalowski nur das orangegelbe offerirt werden.

Als Nebenproducte der alten Blutlaugensalzfabrikation sind folgende zu nennen:

1. Das Satzpulver. Dasselbe bildete bis in die letzten Jahre einen wichtigen Factor im Absatzconto der Fabriken. Wenn man bedenkt, dass nach Gawalowski eine mittelgrosse Blutlaugensalzfabrik per Jahr erzeugt:

3000 Meter-Centner Blutlaugensalz à 90 fl. = 270,000 fl.
und 4—5000 - - Satzpulver à 12 - = 54,000 -

so wird die richtige Würdigung des Satzpulvers ersichtlich. Früher waren die Erdwachsraffinerien sichere Abnehmer des Satzpulvers. Seit einigen Jahren bleichen aber diese Raffinerien (z. B. Offerheim und Ziffer in Böhm.-Brod, Böhmen) zum Theile das Erdwachs mit chemischen Mitteln

[1]) Nach einer Abhandlung von Gawalowski „Die Kali- und Stickstoffverluste bei der Blutlaugensalzfabrikation und deren möglichste Verhütung". (Oel- und Fett-Ind.)

[2]) Vergl. Nöllner in Muspratt's „technische Chemie", Bd. II, S. 260.

und haben sich thatsächlich vom Satzpulver vollständig emancipirt. Es ist sonach nur eine Frage der Zeit, bis wann das Satzpulver seine einzige Absatzquelle, die Erdwachsraffinerien, vollständig einbüsst.

Als Düngemittel ist das Satzpulver heute bereits gar nicht mehr zu betrachten, weil es zu theuer und zu unwirksam wäre, indem durch die neuere viel erschöpfendere Auslaugung der Schmelze der Kaligehalt bedeutend reducirt ist[1]).

Das Satzpulver ist eisenhaltig. Die Raffination desselben, wodurch solches bis zu 80 Proc. entfärbende Thierkohle erhält, wurde von Gawalowski[2]) beschrieben.

2. Chlorkalium, etwas rhodanhaltig, wird von chemischen Fabriken erst gereinigt.

3. „Doppelsalz", d. i. gemeinsam krystallisirendes $K_2CO_3 + Na_2CO_3$ mit wechselndem Gehalt an Krystallwasser, hat nach Gawalowski Zukunft in der Email- und Glasfabrikation.

4. Soda, krystallisirte. Dieselbe ist rhodanhaltig, wird desshalb nur schlecht bezahlt, ist für Seifensieder nicht brauchbar und wird hauptsächlich nur zu Fussbodenwäsche benützt.

5. Ammoniumsulfat. Die Gewinnung desselben wird, weil das von den Gasanstalten gelieferte Salz billiger ist, nach Gawalowski nur dort betrieben, wo die Sanitätsbehörde den Fabrikanten aus gesundheitspolizeilichen Rücksichten zur Abfangung des Ammons zwingt.

II. Das neue Verfahren der Blutlaugensalzfabrikation wird in der Kunheim'schen Fabrik zu Berlin nach dessen Patent wie folgt ausgeführt. Man laugt zunächst die löslichen Ammonsalze systematisch mit warmem (nicht siedendem) Wasser aus und gewinnt aus dieser Lösung die einzelnen Salze, namentlich Rhodanammonium, durch Krystallisation. Der Rückstand wird etwas abgetrocknet, mit Aetzkalk gemengt und in geschlossenen Kästen mit Dampf erhitzt; dadurch werden die Eisencyanide unter Abscheidung von Eisenhydroxyd in lösliches Ferrocyancalcium übergeführt und etwas Ammoniak entwickelt (zum Theil durch Zersetzung des Cyans gebildet), welches aufgefangen wird. Nun wird das Ferrocyancalcium, $Fe(CN)_6Ca_2$ mit Wasser ausgelaugt, der Rückstand in Schwefelsäurefabriken, in Plattenöfen, ähnlich den Malétraöfen abgeröstet und die schweflige Säure in Bleikammern geleitet.

Die concentrirte Lösung des Ferrocyancalciums scheidet auf Zusatz von Chlorkalium bei Siedehitze das fast unlösliche Ferrocyankaliumcalcium $Fe(CN)_6K_2Ca$ aus; dieses giebt, mit Kaliumcarbonat erhitzt, kohlensauren

---

[1]) Analysen des Satzpulvers von Gawalowski finden sich im 3. Bande dieses Werkes.

[2]) Chem. Z. 2, 293 u. 444.

Kalk und Ferrocyankalium, welches aus der filtrirten Lösung rein auskrystallisirt.

Die verdünnten Lösungen von Ferrocyankalium (Mutterlaugen) werden im Robert'schen Vacuumapparat zur Verhütung von Zersetzung eingedampft.

Es ist zu beachten, dass unreines (namentlich durch Kaliumsulfat verunreinigtes) Ferrocyankalium nicht in grossen, gelben, monoklinen Prismen [$Fe(CN)_6K_4 + 3H_2O$], sondern in Nädelchen krystallisirt.

III. Sonstige Verfahren. a) Fleck's Vorschlag geht dahin, durch Einwirkung eines Gemisches von Ammoniumsulfat, Schwefel und Kohle auf schmelzendes Schwefelkalium Rhodankalium zu erzeugen, letzteres in der Schmelze selbst durch Eintragen von Eisenfeilspänen in Cyankalium und Eisensulfid umzusetzen und so endlich durch Auslaugung der Schmelze Blutlaugensalz zu gewinnen.

b) Das Verfahren von Gélis, welches darauf hinausläuft, aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniumsulfid Ammoniumsulfocarbonat

$$\left(CS_2 + NH_4\,SNH_4 = CS{<}\frac{SNH_4}{SNH_4}\right),$$

aus letzterem durch Behandlung mit Kaliumsulfid Rhodankalium zu erzeugen, aus diesem durch Erhitzen mit Eisen Kaliumcyanid und Eisensulfid zu bilden, woraus dann wie beim gewöhnlichen Verfahren durch Auslaugung Blutlaugensalz hergestellt wird, hat sich bislang ebensowenig Eingang zu verschaffen gewusst, wie

c) die Gewinnung von Cyan mit Hülfe des Stickstoffes der atmosphärischen Luft durch Bindung des Cyans an Barium.

Was die Verwendungen des gelben Blutlaugensalzes betrifft, so wird es vielfach auf Cyankalium verarbeitet durch Schmelzen in eisernen Tiegeln bei Abschluss der Luft:

$$Fe(CN)_6K_4 = FeC_2 + 2N + 4KCN.$$

Aus dem weingeistigen Auszug der Schmelze wird das Cyankalium durch Abdestilliren des Alkohols und Umschmelzen gewonnen.

Das meiste Ferrocyankalium wird auf Berlinerblau (Bd. II dieses Werkes S. 155 u. 156) verarbeitet. Letzteres wurde in jüngerer Vergangenheit nach Gawalowski sehr stark mit alkaliechtem Anilinblau (Bd. II dieses Werkes S. 98) gemischt, als Ersatz für Indigblau in der Deckfärberei. Doch auch hier ist das Berlinerblau nach und nach durch das säureechte Anilinblau verdrängt. In der Zeugfärberei ist Campecheextract und Anilinblau als Aufsatzfarbe erfolgreicher Concurrent des Berlinerblaus, das bekanntlich schon vor über vier Jahrzehnten im Ultramarin einen bedeutenden, in vielen Anwendungen es ersetzenden Rivalen erhalten hatte.

Ausserdem findet das Ferrocyankalium Anwendung in der Seiden- und Sammtfärberei (blau und schwarz; in letzterem Falle nur, um blauschwarze

Nüancen hervorzubringen); dieser Zweck ist aber in neuerer Zeit vorzüglich durch die alkaliechten Anilinblaupigmente und durch das säureechte Methylenblau erreicht. Wenn aber dennoch einige Seiden- und Sammtfärbereien zu dem bedeutend theuereren und weniger ausgiebigen Blutlaugensalz greifen, so geschieht es nach Gawalowski eben nur, in Folge des nicht ganz reellen Vortheiles der künstlichen Beschwerung.

B. Die analytische Controle.

Wir folgen hier ganz der sehr praktischen Anleitung, welche Gawalowski[1]) zu diesem Zwecke für die Betriebscontrole der Blutlaugensalzfabriken aufgestellt hat.

I. Die Herstellung der Lösungen.

1. Normalnatron und
2. Normalschwefelsäure werden auf bekannte Weise dargestellt.
3. Empirische Zinkchloridlösung, hergestellt nach Fresenius aus:
   10 g chem. reinstem Zink,
   43 - conc. chem. reinster Salzsäure,
   260 ccm Wasser (destillirtem), dann
   50 - Salmiak und abermals
   240 - chem. reinster conc. Salzsäure, alles in einem Literkolben zuletzt mit kaltem destillirten Wasser bei + 17,5° C. auf die Marke (1000 ccm) gebracht, gut geschüttelt und in wohl verschlossener Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel aufbewahrt.
4. Empirische Blutlaugensalzlösung nach Gawalowski. 41 g chemisch reinstes, nicht verwittertes, gelbes Blutlaugensalz werden in einem Literkolben mit ca. 500 ccm destillirtem Wasser in Lösung gebracht, dann 5 g chemisch reinstes kohlensaures Kali hinzugefügt, und bis alles gelöst ist, mit destillirtem Wasser bei 17,5° C. auf die Marke (1000 ccm) ergänzt, gut durchgeschüttelt und in einer blauen Glasflasche, mit paraffinirtem Korkstöpsel verschlossen, im dunklen Schranke aufbewahrt.
5. Uranacetatlösung. ad libitum wird essigsaures Uran in destillirtem Wasser gelöst und in einer Tropfflasche zum Gebrauche bereit gehalten.
6. 6proc. Natronlauge. 75 g Stangennatron werden in einem Liter destillirtem Wasser gelöst und in einer mit paraffinirtem Stöpsel verschlossenen Flasche aufbewahrt.
7. ½proc. Natronlauge. 6 g Stangennatron in einem Literkolben mit destillirtem Wasser in Lösung gebracht und wie vorbeschrieben aufbewahrt.

---

[1]) Oest. Chem. u. Techn. Z. **1889,** 133, 170 u. 200.

8. 64 proc. Schwefelsäure. 1 Th. Wasser wird vorsichtig, und zwar derart mit 4 Th. englischer 66 proc. Schwefelsäure gemischt, dass die Säure in das Wasser geschüttet wird. Dieselbe ist in Flasche mit Glasstöpsel aufzubewahren.

9. 2 proc. Schwefelsäure. 22 g englische Schwefelsäure in einem Liter Wasser gelöst und wie oben aufbewahrt.

10. ½ proc. Schwefelsäure. 6 g englische Schwefelsäure in einem Liter destillirtem Wasser gelöst und wie oben verwahrt.

11. Phenolphtaleïnlösung. 1 g Phenolphtaleïn Trommsdorff in 100 ccm Alkohol gelöst und 50 ccm destillirtes Wasser zugemischt.

12. Eisenfeilspäne oder Eisenpulver. Dieses, sowie die obigen Lösungen werden vortheilhaft von verlässlichen Chemikalien-Handlungen bezogen.

Diese Eisenfeilspäne werden aus einem weiter unten angegebenen Grunde von Gawalowski dem Lösungswasser der Schmelze (S. 519 Nota 1) zugegeben.

II. Die stickstoffhaltigen Rohstoffe. Wir fassen hier besonders in's Auge Horn, Haare, Wolllappen und Leder.

1. Feuchtigkeit und Asche. Die Rohmaterialien werden zu diesen beiden nach einander mit derselben Substanzmenge vorgenommenen Bestimmungen erst zerkleinert. Horn und Leder wird in kleine, dünne Stückchen geschnitten, Haare und Wolle werden mit der Scheere zerkleinert. Alsdann trocknet man 3 g der zerkleinerten stickstoffhaltigen Substanz im Porzellantiegel bei 100° im Trockenschrank, worauf man nach Feststellung des Trockengewichtes verascht.

2. Stickstoffhaltige Substanz. a) Bei Horn und Haaren findet man dieselbe per Differenz aus den beiden Bestimmungen von No. 1. Man habe beispielsweise für Horn gefunden:

Feuchtigkeit	7,13 Proc.
Asche	1,37 -
zusammen	8,50 Proc.

so hat man per Differenz 91,5 Proc. organische Stoffe, welche man bei Horn und Haaren füglich als stickstoffhaltige ansehen kann. Theilt man diese Zahl rund und für technische Zwecke hinreichend genau mit 6, so bekommt man einen Stickstoffgehalt von 15,25 Proc.

b) Bei Leder bestimmt man zunächst das Gewicht des entgerbten Leders, verascht dasselbe und findet nach Abzug der Asche die stickstoffhaltige Substanz.

5 g des klein geschnittenen Leders wiegt man in ein Bechergläschen ab und giesst zuerst 6 proc. Natronlauge (Bereitung siehe oben) darüber, lässt es 10 Stunden stehen, giesst die Lauge vorsichtig ab, wäscht das

Leder zuerst mit Wasser ab, dann mit 2 proc. Schwefelsäure (Bereitung siehe oben), zuletzt wieder mit Wasser, bis dieses nicht mehr sauer reagirt, bringt alsdann das Leder in einen tarirten Porzellantiegel und trocknet es 10 Stunden bei 100° im Trockenschrank, worauf man es wiegt und verascht.

Hat man beispielsweise 70,24 Proc. aschenfreie stickstoffhaltige Substanz gefunden, so kann man den Stickstoffgehalt des betreffenden Leders rund zu $\frac{70,24}{6} = 11,70$ Proc. annehmen.

c) Wolllappen, welche ausser Schafwolle meist auch noch Baumwolle, Zwirn, Zwilch etc., kurz diverse stickstofffreie Substanz enthalten, werden wie folgt auf stickstoffhaltige Substanz (Gehalt an Schafwolle) untersucht.

5 g der Wolllappen werden mit 20 ccm einer 64 proc. Schwefelsäure (Bereitung siehe oben) übergossen und 6—8 Stunden stehen gelassen, sodann die Säure vorsichtig abgegossen, die Wolllappen mit Wasser abgespült, dann mit $^1/_2$ proc. Kalilauge (Bereitung siehe oben) übergossen, diese nach 1—2 Stunden abgegossen und wiederum mit Wasser gespült; nun mit $^1/_2$ proc. Schwefelsäure (Bereitung siehe oben) übergossen, nach 1 bis 2 Stunden auch diese abgegossen, die Lappen zuerst mit Wasser, dann mit starkem Spiritus abgespült, in einem tarirten Tiegel 10 Stunden bei 100° getrocknet, gewogen, verascht und wieder gewogen.

Angenommen, man habe auf diese Weise 55,8 Proc. Schafwolle gefunden, so kann man ihren Stickstoffgehalt technisch hinlänglich genau zu $\frac{55,8}{6} = 9,3$ Proc. annehmen.

III. Potasche. Ihre Prüfung wurde bereits S. 497 eingehend besprochen. Für die Verwendung zur Blutlaugensalzfabrikation ist namentlich ein Gehalt an Kieselsäure schädlich. In Blutlaugensalzfabriken ermittelt man die potassimetrischen Grade bei weisser und schwarzer Potasche nach Gawalowski wie folgt.

a) Weisse Potasche. 2 g des gut gemischten, griesartig fein gepulverten Durchschnittsmusters werden abgewogen und in einer geräumigen Porzellanschale mit 50—100 ccm Wasser übergossen und unter Umrühren und schwachem Erwärmen gelöst. Nun setzt man 2—3 Tropfen obiger Phenolphtaleïnlösung (S. 517) hinzu und lässt so lange Normalsäure zulaufen, bis die rothe Farbe verschwindet und auch kein Aufschäumen mehr eintritt; kocht dann nochmals auf und setzt noch Normalsäure zu und beobachtet, ob nicht nochmals Aufbrausen eintritt und ob die Flüssigkeit bleibend sauer auf neutrales Lackmuspapier (S. 146) reagirt. Alsdann lässt man so lange Normalkali hinzufliessen, bis die Flüssigkeit eben wieder roth wird. Diese neuerliche Rothfärbung nimmt man mit einem Tropfen

Normalsäure aus der Säurebürette weg. Nun liest man die verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure und Normalkali ab. Zum Beispiel:

Verbrauchte Säure 21,2 ccm
Verbrauchtes Kali 1,2 -
Rest-Säure 20,0 ccm

Vorhandenes kohlensaures Kali in 2,000 g Substanz $= 20 \times 0{,}087 =$ 1,74 g oder 87,0 Proc. kohlensaures Kali.

b) Schwarze Potasche. Man wägt 1 g zur Titeration ab, verdünnt mit 200 ccm Wasser und verfährt im Uebrigen wie oben. Beispielsweise habe man gefunden:

Verbrauchte Säure 7,1 ccm
Verbrauchtes Kali 1,0 -
Rest-Säure 6,1 ccm

Also vorhanden $6{,}1 \times 0{,}087 \times 100 = 53{,}07$ Proc. kohlensaures Kali.

IV. Die Schmelzen werden untersucht auf ihren Gehalt an schwarzer Potasche, an Rohsatz, Satzabfall und Feinsatz und an Feinkali. Gawalowski (l. c.) verfährt hierbei wie folgt.

Nachdem ein grösseres Durchschnittsmuster der Schmelzen in einem wohl gereinigten Eisenmörser auf hirsegrosse Stückchen geklopft wurde, wiegt man 25 g dieses groben Schmelzpulvers in einem 250 ccm-Kolben ein, füllt den Kolben zur Hälfte mit Wasser an, schüttet 5 g reine Eisenfeilspäne[1]) dazu, erwärmt gelinde, bis Alles gut gelöst ist, und lässt 10—12 Stunden stehen; sodann füllt man mit Wasser bis auf die Marke an, schüttelt kräftig und gründlich durch und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Glas.

[1]) Gawalowski (Oel- u. Fett-Ind. **1889**, 487) begründet diesen von ihm angewendeten Zusatz von 5 g Eisenfeilspänen zu dem Lösungswasser der Schmelze damit, dass im Betriebe die Schmelze, resp. die nachherige Schmelzelösung immer noch von den Wandungen der Auflösgefässe, Kochpfannen erfahrungsgemäss Eisen aufnimmt, daher es erklärlich ist, wesshalb die Schmelzelösungen in ihrer Gesammtquantität analytisch mehr Feinkaligehalt aufweisen, als wie die Schmelze selbst bei der Analyse ohne Eisenzusatz erhoffen liess. Ist dies doch leicht dadurch erklärt, dass der Analytiker die Schmelze in Glasgefässen auflöst, während selbe im practischen Betriebe in Eisengefässen aufgelöst werden. Um nun die analytischen Daten der Schmelzuntersuchung der Praxis möglichst anzupassen, empfiehlt Gawalowski die erwähnte Zuthat von Eisenfeile. Hier ein practisches, von Gawalowski gegebenes Beispiel:

Eine Schmelze mittlerer Qualität ergab
ohne Eisenfeilezusatz 14,62 Proc. Feingehalt
mit - - 14,97 - -

Dies anscheinend geringe Plus von 0,35 Proc. kann aber in der Betriebscalculation eine nicht unwesentliche Rolle spielen, wenn man bedenkt, dass $^1/_3$ Kilo Feinkali ca. 30 Kr. österr. Währung repräsentirt.

a) Schwarze Potasche. Von obiger Schmelzlösung werden 10 ccm (= 1 g Schmelze) mit 200 ccm Wasser verdünnt und, wie S. 519 bei der schwarzen Potasche angegeben, titrirt. Das gefundene kohlensaure Kali × 100 giebt den Procentsatz an kohlensaurem Kali in der Schmelze. Letzterer × 2 ergiebt den Prcentgehalt an schwarzer Potasche in der trockenen Schmelze.

b) Rohsatz. Weitere 10 g der trockenen Schmelze werden in 100 bis 150 ccm siedendem Wasser gelöst, durch ein Filter filtrirt und der auf dem Filter bleibende Satz mit siedendem Wasser so lange ausgewaschen, bis die Ablaufflüssigkeit Phenolphtaleïnlösung nicht mehr roth färbt; man trocknet dann das Filter 3—4 Stunden bei 100°, staubt den schwarzen Satz in ein tarirtes Porzellanschälchen, trocknet ihn darin noch weitere 3—4 Stunden bei 100° und wiegt nach dem Erkalten.

c) Satzabfall. Der sub b) erhaltene Rohsatz, durch ein feinmaschiges Eisensieb gesiebt, lässt den Feinsatz (Verkaufswaare) durchlaufen, während der Satzabfall auf dem Siebe bleibt. Dieser wird, wie früher der Rohsatz, in einem Porzellanschälchen getrocknet und gewogen.

d) Den Feinsatz findet man durch b—c.

e) Feinkaligehalt (Blutlaugensalz).

In ein hochwandiges Becherglas bringt man 25 ccm der Zinkchlorid-Titerlösung (S. 516), welche noch mit 2 ccm starker Schwefelsäure übersäuert wird, und setzt nun 50 ccm der früher erwähnten Schmelzelösung zu, rührt mittelst eines Glasstabes gut durch und versucht, ob ein herausgehobener, auf eine Porzellanplatte auffallender Tropfen des Becherglasinhaltes mit einem danebengesetzten Tropfen Uranacetatlösung an der Zusammenfliessungsstelle (Zone) noch eine bräunliche Färbung annimmt.

Ist dies nicht mehr der Fall, so lässt man aus einer Bürette eine genau auf ihren Gehalt fixirte chemisch reine Blutlaugensalzlösung so lange tropfenweise einfliessen, bis bei den immer wieder vorzunehmenden Tropfenproben (Tüpfelreaction) die Braunfärbung genau eingetreten ist.

Nun zieht man die verbrauchten ccm Blutlaugensalzlösung von den 25 ccm Zinklösung ab und multiplicirt die ccm des Restes der Zinklösung mit 0,041. Das Product der Multiplication ergiebt die Gramme Feinkali in 5 g Schmelze.

Das gefundene Feinkali × 20 ergiebt die Procente an theoretisch erzielbarem Blutlaugensalz in 100 Theilen Schmelze.

Zum Beispiel:

$$\begin{array}{rr} & 25{,}0 \text{ ccm Zinklösung} \\ \text{zurück} & 5{,}0 \text{ „ Blutlaugensalztiterlösung, ab} \\ \text{Rest} = & 20{,}0 \text{ ccm} \end{array}$$

$$\frac{20 \times 0{,}041}{\frac{0{,}820 \times 20}{16{,}400}}$$

demnach die Schmelze 16,40 Proc. Feinkali, das ist theoretische Ausbeute, giebt.

Es sei hier noch die sehr praktische Methode von Zaloziecki[1]) mitgetheilt. Man wägt 10 g Schmelze ab, löst in 100 ccm Wasser[2]), bestimmt in 25 ccm davon die Alkalinität mit Normalsäure und Methylorange, nimmt 50 ccm in ein Kölbchen zur Untersuchung, versetzt mit 10 g feuchtem Zinkcarbonat[3]) (diese Menge sollte für alle Fälle, selbst für die reichsten Blutlaugensalzschmelzen genügen) und leitet $^1/_2$ Stunde unter Erhitzen Kohlensäure ein, füllt den Inhalt nach dem Erkalten in einen 100 ccm-Kolben um und titrirt die Hälfte davon mit $^1/_{10}$ Normalsäure, nachdem man zuvor die für die Alkalinität des Schmelzeauszuges gefundene Anzahl ccm Säure (welche, weil bei Einhaltung dieser Volumenverhältnisse derselbe Grad der Verdünnung vorhanden, der für 25 ccm Schmelzelösung gefundenen gleich ist) zugesetzt hat.

Statt dessen könnte man, bei gefärbten Schmelzelösungen, wenn der Farbenumschlag nicht deutlich zu erkennen wäre, auch so verfahren, dass die Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure neutral gemacht wird und derselben vor der Zersetzung mit Zinkcarbonat 20 ccm normalkohlensaures Alkali zugesetzt werden. Das Zurücktitriren bietet gar keine Schwierigkeiten, weil die Flüssigkeit nach der Zersetzung vollständig farblos geworden ist.

Die Zersetzungsgleichung dieser Methode ist folgende:

$$3\,K_4\,Fe\,Cy_6 + 2\,Zn_2\,CO_4 + 2\,CO_2 = 2\,Zn_2\,Fe\,Cy_6 + K_4\,Fe\,Cy_6 + 4\,K_2\,CO_3.$$

Hat man die Säure so gestellt, dass 1 ccm derselben 0,001 g Kaliumcarbonat beansprucht, so werden die Anzahl ccm der beim Zurücktitriren verbrauchten Säure mit den Coëfficienten 0,23 für wasserhaltiges oder mit 0,2 für wasserfreies $K_4\,Fe\,Cy_6$ multiplicirt und geben vervierfacht die Procente $K_4\,Fe\,Cy_6$ in der Schmelze an, sonst müssten die ccm auf Gramme Kaliumcarbonat und weiter auf Blutlaugensalz umgerechnet werden.

Es braucht kaum hinzugefügt zu werden, dass Rhodankalium sich mit Zinkcarbonat nicht umsetzt und gegen Methylorange sich indifferent verhält; dagegen wandelt sich in der alkalischen Lösung das Schwefelkalium um in Schwefelzink und Kaliumcarbonat. Diese Umsetzung hat jedoch

---

[1]) Z. angew. Ch. **1890,** 210.

[2]) Bei genauerem Arbeiten müsste man das Volumen des Rückstandes in Betracht ziehen. Nach Zulkowsky (Jahresber. 1883) ist dasselbe bei Anwendung von viel Schrenz zur Blutlaugensalzschmelze bedeutend und wurde von ihm zu 8 ccm gefunden.

[3]) Das verwendete Zinkcarbonat stellt man durch Fällen von Zinksulfat mit Soda unter Erhitzen als basisches Carbonat dar, in welcher Form es sich leicht absetzt und auswaschen lässt.

insofern keinen Einfluss auf die Resultate, als dadurch die Gesammtalkalinität, mit Methylorange bestimmt, nicht verändert wird, weil dasselbe, wie bekannt, nur die Basis indicirt.

Vor dem von Zulkowsky[1]) angegebenen, dem es insofern sich anschliesst, als dasselbe auch auf Bildung von Zinkdoppelsalzen sich gründet, jedoch in der Ausführung von demselben grundverschieden ist, hat es den Vorzug, dass es keine besonderen Normalflüssigkeiten erfordert und die immerhin missliche Tüpfelbestimmung vermeidet.

Leschhorn[2]) zersetzt die ferrocyanhaltige Lösung mit carbonatfreiem Zinkoxydhydrat und bestimmt das dabei gebildete Aetzkali mit einer neutralen, titrirten Lösung von Zinkkaliumsulfat und Phenolphtaleïn. Die Vorbereitungen zur Analyse sind umständlich und eine alkalimetrische Bestimmung mit Zinksulfat sogar bedenklich, so dass dieses Verfahren sich nicht eingeführt hat.

Vgl. auch S. 359 dieses Bandes die von Lunge und Schäppi modificirte Hurter'sche Kupfervitriol-Methode zur Bestimmung des Ferrocyannatriums in Rohsodalaugen, sowie den Abschnitt „Reinigungsmasse" unter „Steinkohlengas", wo auch die Anwendung der Zaloziecki'schen Methode für diesen Fall besprochen ist.

V. Die Betriebslaugen (Rohlauge, Sudlauge, Centrifugenlauge, Krystallwaschwasser, Potaschlauge, Trockenlauge) werden wie folgt untersucht.

a) Feinkali. 10 ccm der betreffenden Lauge werden mittelst einer Pipette abgemessen und in 10 ccm der Zinklösung einfliessen gelassen und, wie bei der Schmelzelösung beschrieben wurde, titrirt und aus der Restzinklösung der Gehalt an Feinkali berechnet. Das Resultat × 100 ergiebt den Gehalt an Feinkali in Grammen in einem Liter der betreffenden Lauge.

b) Schwarze Potasche. 1 ccm der betreffenden Lauge wird, wie bei der schwarzen Potasche beschrieben, mit Normalsäure austitrirt; das gefundene kohlensaure Kali, mit 1000 multiplicirt, giebt den Gramminhalt

---

[1]) Nach gefl. Privatmittheilung der Fabrik chemischer Producte von Hochstetter u. Schickardt in Brünn arbeitet man dort bei Untersuchung der Fabrikslaugen gerne nach der Zulkowsky'schen Zink-Methode, die sehr präcise Resultate giebt. Genannte Fabrik bemerkt mir jedoch, dass in ihren Laugen (auch bei der von Zulkowsky vorgeschriebenen Verdünnung) die Umsetzung nicht nach dessen Formel:

$$10\,Zn\,SO_4 + 7\,K_4\,Fe\,Cy_6 = 10\,K_2\,SO_4 + (5\,Zn_2\,Fe\,Cy_6 + 2\,K_4\,Fe\,Cy_6),$$

sondern nach der einfacheren Formel:

$$6\,Zn\,SO_4 + 4\,K_4\,Fe\,Cy_6 = 6\,K_2\,SO_4 + (3\,Zn_2\,Fe\,Cy_6 + K_4\,Fe\,Cy_6),$$

also derselben erfolgt, welche ursprünglich (Chem. Z. **1883**, No. 70) als Umsetzungsformel angesehen wurde.

[2]) Z. angew. Ch. **1888**, 616.

an kohlensaurem Kali in einem Liter der betreffenden Lauge. Diese Zahl, mit 2 multiplicirt, giebt den Gehalt in Grammen an schwarzer Potasche in einem Liter der Lauge.

VI. Feinlauge. a) Feinkali. Von Feinlauge nimmt man nur 2 ccm zur Blutlaugensalzbestimmung und multiplicirt das gefundene Feinkali mit 500, wodurch man die Menge in Grammen an Feinkali in einem Liter der Feinlauge findet.

b) Weisse Potasche. Ferner werden 2 ccm der Feinlauge separat abgemessen, wie bei der weissen Potasche beschrieben wurde, mit Normalsäure austitrirt und das Resultat an kohlensaurem Kali mit 500 multiplicirt, wo dann der Gehalt in Grammen an kohlensaurem Kali (100 grädiger Potasche) in einem Liter Wasser der Feinlauge resultirt.

VII. Rohsalz, Schmiersalz und Feinsalz werden auf ihren Gehalt geprüft, indem 10 g hiervon abgewogen werden und in einem Halbliterkolben (500 ccm-Kolben) mit Wasser bis zur Marke gelöst und dann gut durchgeschüttelt werden.

a) Feinkali. Hiervon hebt man 50 ccm mittelst einer Pipette heraus, bringt sie in ein geräumiges Becherglas zu 25 ccm der Zinklösung und führt sonst die Titration, wie früher beschrieben wurde, aus.

Die gefundene Menge Feinkali, mit 100 multiplicirt, ergiebt den Procentgehalt an Feinkali in 100 Gewichtstheilen des betreffenden Salzes.

b) Potasche. Zur Ermittlung des kohlensauren Kali in den oben erwähnten Betriebssalzen hebt man von der Lösung des betreffenden Salzes 50 ccm heraus und titrirt, wie bei der Potasche beschrieben wurde, aus.

Das Ergebniss der Titration × 100 ergiebt den Procentgehalt an kohlensaurem Kali in 100 Gewichtstheilen des betreffenden Salzes.

VIII. Durchschnittsgehalte der Betriebsproducte.

Schmelze:

Feinkaligehalt = 14 bis 18 Proc.
Potaschegehalt = 30 - 40 -
Rohsalzgehalt = 18 - 22 -
Feinsalzgehalt = 16 - 19 -

Rohsalz:

Feinkaligehalt = 90 bis 97 Proc.
Potaschegehalt = $\frac{1}{4}$ - $\frac{1}{2}$ -

je nachdem, bis zu welchem Grade es gewaschen wurde.

Schmiersalz:

Feinkaligehalt = 50 bis 80 Proc.
Potaschegehalt = $\frac{1}{2}$ - 2 -

Sudlauge:

Feinkaligehalt = 2 bis 7 Proc.
Potaschegehalt = 10 - 20 -

Centrifugenwasser:
Feinkaligehalt = 12 bis 15 Proc.
Potaschegehalt = 1 - 2 -

Schwachlaugen:
Feinkaligehalt = 2 bis 3 Proc.
Potaschegehalt = 3 - 5 -

Krystallwaschwässer:
Feinkaligehalt = 20 bis 22 Proc.
Potaschegehalt = 0 - $^1/_4$ -

Potaschelauge:
Feinkaligehalt = $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Proc.
Potaschegehalt = 40 - 50 -

Trockenlaugen:
Feinkaligehalt = $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Proc.
Potaschegehalt = 20 - 40 -

Sümpfewässer:
Feinkaligehalt = 1 bis 2 Proc.
Potaschegehalt = 1 - 2 -

Feinlaugen:
Feinkaligehalt = 30 bis 35 Proc.
Potaschegehalt = 12 - 15 -

Rohsätze, nass (ca. 50 Proc. Wasser enthaltend):
Feinkaligehalt = $^1/_4$ bis $5^1/_2$ Proc.
Potaschegehalt = $^1/_2$ - 13 -
Feinsatzgehalt = 20 - 26 -

Rohsatz (lufttrocken, von Haufen):
Feinsatz = 25 bis 35 Proc.

IX. Kalisalpeter.

Von

C. Kretzschmar,

Chemiker der Farbwerke zu Höchst und ehem. Chemiker der Potasche- und Salpeterfabrik von Vorster u. Grüneberg in Kalk bei Köln.

A. Untersuchung der Rohstoffe.

1. Chlorkalium. Das zur Kalisalpeterfabrikation verwendete Chlorkalium ist Stassfurter mit 80—85 Proc. KCl. Die Analyse erstreckt sich auf die Bestimmungen von Chlorkalium, Kalk und Magnesia, sie werden in der im Abschnitte „Potasche“ (S. 497) angegebenen Weise ausgeführt. Bei der Kalibestimmung zerreibt man behufs vollständiger Entfernung des anwesenden Calcium- und Magnesiumplatinchlorids zweckmässig den Platinniederschlag nach vorherigem Zusatz von zwei Tropfen Wasser und der gewöhnlichen Menge Alkohol mittelst eines rundgeschmolzenen Glasstabes zu Pulver. — Der Gehalt an Chlorcalcium und Chlormagnesium soll möglichst gering (max. ca. 0,5 Proc.) sein, da sich beide Salze in den Mutterlaugen der Fabrikation ansammeln und ein Aufarbeiten derselben um so eher nothwendig machen, in je grösseren Mengen sie in die Fabrikation eingeführt werden.

2. Chilisalpeter. Prüfung desselben s. S. 315.

B. Prüfung der Laugen.

Eine ausserordentlich wichtige Rolle in der Salpeterfabrikation spielt, einen theilweisen Ersatz für die Controle durch die chemische Analyse bildend, die Ermittelung des specifischen Gewichtes der bei den verschiedenen Operationen auftretenden Laugen durch Messen mit dem Beaumé-Aräometer. Das specifische Gewicht giebt Aufschluss darüber, ob eine Lauge gesättigt ist sowohl mit salpetersaurem Kali als auch mit Chlornatrium oder nur mit einem der beiden Salze und demnach von dem anderen Salze noch zu lösen im Stande ist.

Nach ihrem specifischen Gewicht und damit der Art ihrer weiteren Verwendung lassen sich die Laugen in folgende drei Hauptklassen gruppiren:

1. Die sogenannte schwere Lauge (32—40° B.) ist gesättigt sowohl mit salpetersaurem Kali als auch mit Chlornatrium, wenigstens soweit ge-

sättigt, dass sie keine wesentlichen Mengen von einem der beiden Salze mehr zu lösen vermag. Sie wird theils zum Lösen neuen Rohstoffs (Chlorkalium und Chilisalpeter) verwendet, theils behufs weiterer Krystallisation eingedampft.

2. Die leichte Salpeterlauge (15—32° B.) ist gesättigt mit salpetersaurem Kali, noch nicht gesättigt mit Chlornatrium, vermag also noch Chlornatrium in sich aufzunehmen und wird demgemäss zum Waschen des Rohsalpeters verwendet behufs Befreiung desselben von dem ihm anhaftenden Chlornatrium.

3. Die leichte Salzlauge (25—30° B.) ist gesättigt mit Chlornatrium, jedoch noch ungesättigt mit salpetersaurem Kali und wird benutzt zu den ersten Waschungen des Abfallsalzes, um dasselbe von dem anhängenden Kalisalpeter zu befreien.

Die Lösefähigkeit dieser verschiedenen Laugen in richtiger Weise zu erkennen und rationell weiter zu benutzen, ist von grosser Wichtigkeit, aräometrische Messungen sind dazu unentbehrlich. — Dass die Mutterlauge von den Krystallisationen des Rohsalpeters gesättigt ist mit salpetersaurem Kali und auch mit Chlornatrium und demnach zum Eindampfen reif ist, ist selbstverständlich, da aus der vorherigen heissen Lösung Chlornatrium sich abgeschieden hat, entweder während des Lösens von Rohstoff oder während des Eindampfens: man braucht sich daher nicht erst durch Messen davon zu überzeugen. Anders verhält es sich mit den beim Waschen des Rohsalpeters auftretenden Laugen. Es wird dasselbe vorgenommen mit leichter Salpeterlauge von früheren Waschoperationen (20—30° B.) unter schliesslicher Benutzung der nur ca. 2 Proc. Chlornatrium enthaltenden Mutterlauge des raffinirten Salpeters (17—20° B.) und des noch reineren Waschwassers desselben (je nach der Temperatur 10—15° B.). Man hat nun von jeder der ablaufenden Waschlaugen das specifische Gewicht zu constatiren: die Laugen, welche über 30—32° B. wiegen (je nach Bedarf), werden zu späteren Waschungen nicht mehr verwendet, sondern gelangen zur schweren Lauge; die Laugen unter 32 bis 30° B. (leichte Salpeterlaugen s. oben) dienen als erste Waschlaugen bei späteren Waschungen. Das Waschen kann als beendet angesehen werden, wenn die Lauge durch dasselbe nicht mehr wesentlich an specifischem Gewicht zunimmt; zeigt sie 20° B. und weniger, so hat der gewaschene Rohsalpeter die zum Raffiniren nöthige Reinheit von $^1/_2$—1 Proc. Chlornatrium.

In ähnlicher Weise benutzt man das Aräometer bei dem Waschen des Abfallsalzes. Man verwendet zunächst heissgemachte leichte Salzlauge, d. i. Lauge von früheren Waschungen von 30° B. und darunter (s. oben), und laugt damit so lange, bis die abfliessende Lauge 31—30° B. wiegt; alsdann laugt man mit heissem Wasser und zwar so lange, bis es beim

Ablaufen 25—24½° B. (heiss gemessen) zeigt. Durch je zweimaliges Aufgiessen von leichter Salzlauge und Wasser wird dies in der Regel erreicht; das Kochsalz enthält alsdann nach vollständigem Abtropfen nur ca. 0,25 Proc. salpetersaures Kali und ca. 0,5 Proc. andere Kalisalze.

Einen Aufschluss über die beim Lösen verwendeten Mengen Chilisalpeter und Chlorkalium giebt das specifische Gewicht der Mutterlauge der ersten Krystallisation vom Rohsalpeter (Salpeterlöselauge). Sind die beiden Rohmaterialien im richtigen äquivalenten Verhältniss gelöst worden, so enthält dieselbe natürlich nur salpetersaures Kali und Chlornatrium; sie zeigt alsdann bei einer Temperatur von 18° C. 37° B. Man löst immer eher etwas Chilisalpeter im Ueberschuss, als Chlorkalium und hält die Lauge zwischen 37 und 38°; ein zu grosser Ueberschuss äussert sich sofort in dem höheren specifischen Gewicht von 38—40° B. Durch das Eindampfen der Löselauge wird dieselbe natürlich an allen den Rohstoffen beigemengt gewesenen, verunreinigenden Salzen angereichert, und das specifische Gewicht der eingedampften Löselauge nach dem Erkalten (sogen. Salpeterverdampflauge) ist bei in normalem Verhältniss gelösten Mengen Chilisalpeter und Chlorkalium 38—39° B. bei 18° C. Von Einfluss hierbei ist das Alter der Lauge, mit anderen Worten die Mengen von Rohmaterialien, welche durch die Lauge hindurchpassirt sind und an dieselbe ihre Verunreinigungen, in erster Linie Chlormagnesium und schwefelsaure Salze, abgegeben haben; dieselben können eine Zunahme des specifischen Gewichtes bis zu 44° B. zur Folge haben, ohne dass ein allzugrosser schädlicher Ueberschuss von salpetersaurem Natron in der Lauge enthalten wäre[1]).

Fig. 65.

Die aräometrischen Messungen nimmt man in cylindrischen Gefässen von Kupfer- oder Eisenblech mit angenieteter Handhabe vor (s. nebenstehende Abbildung) von ca. 30 cm Höhe und 40 mm lichter Weite. Die Beaumé-Aräometer, deren man sich bedient, sind von der gewöhnlichsten Art, in 1/1 oder 1/2 Grade getheilt, mit nicht zu kurzer Scala, um ein deutliches Ablesen zu ermöglichen.

Die einzige Lauge, welche man, hauptsächlich zur Constatirung ihres Gehaltes an salpetersaurem Natron, neben der Ermittelung ihres specifischen Gewichtes ab und zu einer Analyse unterwirft, ist die Salpeterverdampflauge (s. o.). Man verfährt dabei folgendermaassen:

Man verdünnt 30 g Lauge im Messkolben auf 500 ccm, dampft 10 ccm der verdünnten Lösung drei bis vier Mal mit concentrirter Salzsäure im

---

[1]) Nach Pick (Wagner, Jahresber. **1875**, 514) enthielt eine Lauge, durch welche 5 Millionen Kilo Chilisalpeter gegangen waren, 8% Chlormagnesium.

Wasserbad zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, setzt Platinchlorid zu und wägt das Kali als Kaliumplatinchlorid.

Weitere 50 ccm dampft man zur Entfernung der Salpetersäure ebenfalls mit Salzsäure mehrmals zur Trockne, löst den Verdampfrückstand in ca. 100 ccm heissen Wassers und fällt in der Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure mit Chlorbarium.

In 10 ccm bestimmt man das Chlor durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung.

In 50 ccm bestimmt man nach Zusatz von Ammoniak und Chlorammon den Kalk durch Fällen mit oxalsaurem Ammon und im Filtrat hiervon die Magnesia mit phosphorsaurem Natron.

Weitere 50 ccm endlich verwendet man zur Bestimmung der Salpetersäure in der beim Abfallsalz (s. dieses) angegebenen Weise durch Reduction mittelst Zinkstaub und Eisendrehspänen in alkalischer Lösung und Absorption des frei gemachten Ammoniaks mit $^1/_2$ Normal-Schwefelsäure.

Die gefundene Schwefelsäure nimmt man zunächst als an Kalk, dann als an Magnesia gebunden an und berechnet die übrigbleibende Menge Magnesia auf Chlormagnesium. Die gefundene Salpetersäure sowohl, wie das gefundene Kali rechnet man zunächst auf salpetersaures Kali in Procenten um; ist die aus der Salpetersäure berechnete Menge grösser als die aus dem Kali berechnete, so enthält die Lauge die der gefundenen Differenz äquivalente Menge Natronsalpeter. Sind die beiden durch Rechnung gefundenen Mengen salpetersaures Kali gleich gross, so enthält die Lauge keinen Natronsalpeter, in beiden Fällen ist der durch Subtraction der dem gefundenen Chlormagnesium äquivalenten Chlormenge von dem gefundenen Gesammtchlor bleibende Rest Chlor als Chlornatrium in der Lauge zugegen. Ist die aus dem Kali berechnete Menge salpetersaures Kali grösser, als die aus der Salpetersäure berechnete — was jedoch nur bei falsch geleitetem Betrieb der Fall sein kann —, so ist das Plus von salpetersaurem Kali auf Chlorkalium umzurechnen und die letzterem äquivalente Menge Chlornatrium von derjenigen zu subtrahiren, welche aus dem gefundenen Gesammtchlor und dem Chlormagnesium durch Subtraction berechnet wurde; der bleibende Rest ist das in der Lauge enthaltene Chlornatrium.

C. Abfallsalz.

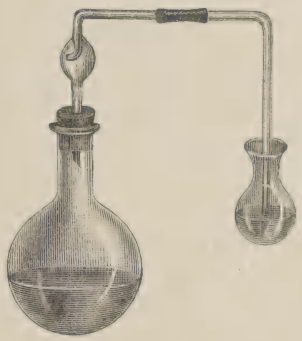
Von dem als Abfallproduct auftretenden Kochsalz werden Wochendurchschnittsproben genommen und in denselben das salpetersaure Kali und Gesammt-Kali in folgender Weise bestimmt:

1. Bestimmung des salpetersauren Kalis. Es sind verschiedene Methoden derselben in Anwendung, von denen ich die bereits oben

erwähnte vereinfachte nach Harcourt[1]) wegen ihrer überaus einfachen Ausführung und der genauen Resultate, welche sie liefert, allen übrigen vorziehe. Man verfährt dabei folgendermaassen:

Man wägt auf einer Handwage 100 g des fein zerriebenen Salzes ab, digerirt es längere Zeit in einem auf dem Wasserbad stehenden Kolben mit 50—100 ccm Wasser und filtrirt die Lösung unter 4 bis 5 maligem Nachwaschen mit wenig heissem Wasser in einen ca. $^3/_4$ l fassenden Kolben In die Flüssigkeit, welche allen Salpeter gelöst enthält, trägt man 10 bis 20 g salpeterfreies Aetznatron, 15—20 g Zinkstaub oder fein granulirtes Zink und etwa 10 g staub- und fettfreier Eisenfeilspäne ein, verschliesst den Kolben mit einem durchbohrten Kautschukstopfen, durch dessen Durchbohrung ein rechtwinklig gebogenes Kugelrohr geht; das freie Ende des Kugelrohrs verbindet man mittelst Gummischlauch mit einem zweiten gebogenen Glasrohr und lässt dessen verticalen Schenkel in in einem Kölbchen befindliche $^1/_2$ Normal-Schwefelsäure tauchen. Durch Einwirkung des Aetznatrons auf das Zink und das Eisen entwickelt sich langsam Wasserstoff, welcher die Salpetersäure des Salpeters zu Ammoniak reducirt; man lässt die Entwicklung 12—24 Stunden in der Kälte gehen, destillirt alsdann das freie Ammoniak ab, lässt es von der vorgelegten Schwefelsäure absorbiren und titrirt nach beendigter Destillation und dem Erkalten des Kölbchen-Inhaltes die unverbrauchte Schwefelsäure mit $^1/_2$ Normal-Natron. Die gefundene Salpetersäure berechnet man auf salpetersaures Kali (vgl. auch S. 318—330).

Fig. 66.



Dr. Culp, Chemiker in Dellbrück a. Rhein, bestimmt die Salpetersäure durch Titration mit einer wässerigen Lösung von reinem Indigotin, deren Wirkungswerth er durch eine Lösung von 1,6 g chemisch reinem Kalisalpeter in 1 l Wasser festgesetzt hat. Die Concentration der Indigolösung soll so sein, dass 2—2,5 ccm Lösung 0,016 g KNO_3 entsprechen. Dr. Culp lässt zu der mit Schwefelsäure stark angesäuerten Kochsalzlösung so lange von der Indigolösung zufliessen, bis die blaue Farbe nicht mehr verschwindet, und empfiehlt, so viel Abfallsalz zur Titration zu verwenden, dass ca. 2—3 ccm Indigolösung gebraucht werden, da bei grösseren Mengen der Uebergang aus dem Gelb in Tiefblau an Schärfe verliert. Man wird demnach zweckmässig 100 g Salz in oben angegebener Weise extrahiren, den wässerigen Extract auf 500 ccm bringen und davon 20 ccm nach dem

[1]) Vergl. Fresenius, Quant. Anal. Bd. I, S. 526.

Versetzen mit ca. 30 ccm 50 procentiger Schwefelsäure zur Titration verwenden. Dieselbe muss rasch ausgeführt werden. — Eine etwaige Zersetzung der Indigolösung erkennt man daran, dass die tiefblaue Farbe derselben in Grünlichblau übergeht. Die Methode liefert befriedigende Resultate und ist, wo es auf den höchsten Grad von Genauigkeit nicht ankommt, wegen ihrer raschen Ausführbarkeit wohl zu empfehlen.

Eine weitere oft empfohlene, in der Praxis jedoch weniger angewendete Methode ist die von Schlösing mit ihren verschiedenen Modificationen. Sie beruht auf der Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd. Dasselbe wird entweder durch Luft bei Gegenwart von Wasser in Salpetersäure zurückübergeführt und die letztere titrimetrisch bestimmt (Schlösing)[1]), oder es wird dem Volumen nach gemessen (Schulze)[2]) oder endlich durch Chromsäure-Lösung absorbirt und gewogen (Böhmer)[3]).

Das Lunge'sche Nitrometer ist zur Erlangung von genauen Resultaten wegen der beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure sich entwickelnden Salzsäuredämpfe nicht empfehlenswerth.

2. Zur Gesammt-Kalibestimmung dampft man das klare Filtrat von 2 g Abfallsalz mit einem Ueberschuss von Platinchlorid zur Trockne und reducirt das meist unreine Kaliumplatinchlorid nach der unter „Kalisulfat" angegebenen Weise mit ameisensaurem Natron.

3. Von dem gefundenen Gesammt-Kali subtrahirt man die dem gefundenen salpetersauren Kali äquivalente Menge und berechnet den Rest auf Chlorkalium.

Precht[4]) empfiehlt zur Bestimmung geringer Mengen von Kali (bis zu 2 Proc.) neben viel Natron, und dieser Fall liegt hier vor, eine Lösung von 10—100 g des Salzes mit Natriumplatinchloridlösung von bekanntem Gehalt einzudampfen, wodurch das Kali gefällt wird; aus dem Verdampfrückstand wird das überschüssig zugesetzte Natriumplatinchlorid durch absoluten Alkohol ausgewaschen und im Filtrat das Platin durch Reduction abgeschieden, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die Differenz des so gefundenen und des in der angewandten Natriumplatinchloridlösung enthaltenen Platins ist die durch die Kalisalze als Kaliumplatinchlorid gefällte Menge Platin, aus welcher man den Kaligehalt des Kochsalzes berechnet.

D. Kalisalpeter.

Die Prüfung des fertigen Kalisalpeters erstreckt sich fast ausschliesslich auf die Festsetzung des Chlornatriumgehaltes. Gewöhnlich wird

[1]) Z. anal. Ch. Bd. 1, S. 38.
[2]) Daselbst **9**, 401.
[3]) Daselbst **22**, 20.
[4]) Daselbst **18**, 521.

seitens des Fabrikanten ein Maximalgehalt an Chlornatrium garantirt (z. B. 1/10000, d. h. 10000 Th. Salpeter enthalten 2 Th. Na Cl = 0,01 Proc.). Man bringt 3—5 g Salpeter in ein Probirglas, löst in destillirtem Wasser unter Erwärmen auf und fügt einige Tropfen Silbernitrat zu. Bei einiger Uebung erkennt man an der entstehenden schwachen Trübung mit ziemlicher Sicherheit, ob der Salpeter die gewünschte Reinheit besitzt. Die Prüfung nimmt man mit einer dem Waschkasten entnommenen Probe vor, vor dem Trocknen des Salpeters also, damit man das Waschen eventuell weiter fortsetzen kann. Ist man genöthigt, das Chlornatrium quantitativ zu bestimmen, so wägt man auf einer kleinen Handwage 10 g Salpeter ab, löst sie in ca. 50 ccm heissen Wassers und titrirt nach dem Erkalten mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung. Zur Erlangung eines absolut genauen Resultates schlägt man den gewichtsanalytischen Weg ein und verwendet dazu 200 bis 300 g Salpeter.

Durch das systematische Laugen des Rohsalpeters und das Waschen des raffinirten Salpeters mit Wasser bis fast zum Verschwinden der Chlorreaction ist man sicher, dass von den leicht löslichen Magnesiasalzen und von salpetersaurem Natron der Kalisalpeter frei ist, oder wenigstens davon nur minimale, bei der Weiterverarbeitung des Salpeters zu Schiesspulver etc. unschädliche Mengen enthält. Eine Prüfung auf diese Verunreinigungen ist demnach meist überflüssig. Will man sicher gehen, so bedient man sich zur Prüfung auf salpetersaures Natron der Methode von Nöllner[1]). Man laugt eine grössere Menge Kalisalpeter mit wenig kaltem Wasser aus, dampft die so an salpetersaurem Natron angereicherte Lauge zur Krystallisation, filtrirt das ausgeschiedene Salpetermehl ab und wäscht es mit wenig Wasser nach. Das mit der filtrirten Mutterlauge vereinigte Waschwasser dampft man abermals zur Krystallisation, filtrirt, wäscht aus und wiederholt dies so oft, bis man eine an Natronsalpeter relativ reiche Flüssigkeit erhält, die man krystallisiren lässt. Die Krystalle lassen, wenn der Kalisalpeter salpetersaures Natron enthielt, unter dem Mikroskop deutlich rhomboëdrische Formen erkennen.

Zur Prüfung auf Magnesia versetzt man eine wässerige Lösung von ca. 100 g Salpeter mit Ammoniak und phosphorsaurem Natron und lässt mehrere Tage stehen. Es darf sich erst am zweiten Tage ein geringer Niederschlag abscheiden.

Die Prüfung auf in Wasser unlösliche Substanzen nimmt man in der Weise vor, dass man eine grössere Menge Salpeter, etwa 500 g, in heissem Wasser löst und die Lösung in einem grossen Becherglas mehrere Tage an einem warmen vor Staub geschützten Orte stehen lässt. Etwaige Unreinigkeiten setzen sich zu Boden; organische Substanzen, von

[1]) Dingl. **186**, 333.

dem beim Raffiniren verwendeten Leim herrührend, geben sich durch eine an der Oberfläche der Lösung sich bildende graufarbene Haut zu erkennen.

Die Feuchtigkeit bestimmt man durch Trocknen von 10 g Salpeter bei 130—150°.

Handelt es sich um eine genaue quantitative Analyse, so verfährt man nach Fresenius, Quant. Anal. Bd. II § 226.

E. Empirische Salpeterproben.

Die sogenannten empirischen Salpeterproben zur Prüfung des Rohsalpeters sind wegen der nur annähernd richtigen Resultate, welche sie liefern, fast nicht mehr, in den deutschen Fabriken wenigstens, in Anwendung. Es sei daher nur kurz das Princip der verschiedenen Methoden angedeutet; eine ausführlichere Beschreibung derselben s. Bolley, Cap. „salpetersaures Kali".

Nach Riffault wird der zu untersuchende Salpeter mit einer gesättigten Lösung von reinem salpetersauren Kali gewaschen, wodurch die Verunreinigungen, wie Natronsalpeter und Chlornatrium, in Lösung gehen und reines salpetersaures Kali zurückbleibt, welches nach dem Abpressen und Trocknen gewogen wird.

Nach der Methode von Anthon, welche hauptsächlich nur zur Prüfung auf salpetersaures Natron dient, wird das specifische Gewicht der Lösung bestimmt, welche man sich durch Schütteln des zu untersuchenden Salpeters mit der halben Menge Wasser herstellt. Je mehr salpetersaures Natron der Salpeter enthielt, um so höher ist das specifische Gewicht der erhaltenen Lösung. In einer von Anthon aufgestellten Tabelle findet man die den specifischen Gewichten entsprechenden Procente an salpetersaurem Natron.

Die Methode von Huss beruht auf der Ausscheidung von Salpeterkrystallen aus einer Lösung von 40 Th. des zur Untersuchung vorliegenden Salpeters in 100 Th. Wasser, wenn die erwärmte Lösung sich abkühlt. Je höher der Gehalt an salpetersaurem Kali war, bei um so höherer Temperatur beginnt die Krystallisation. Nach einer Tabelle wird aus der beobachteten Temperatur, bei der die erste Ausscheidung von salpetersaurem Kali begann, der Gehalt festgestellt.

Die Schwarz'sche Prüfung gründet sich auf die Thatsache, dass der Bruch von geschmolzenem Salpeter nach dem Erkalten um so grobstrahliger ist, je reiner er ist. Zusätze bis zu $2^1/_2$ Proc. Chlornatrium nehmen ihm das strahlige Gefüge beinahe ganz.

Explosivstoffe.

Von

Oscar Guttmann,

technischer Aufsichtsrath der National Explosives Company lim. (London).

Prüfung der Rohstoffe.

1. Salpeter. a) Kalisalpeter. Guter Salpeter darf auf Zusatz einiger Tropfen reiner Salpetersäure und salpetersauren Silbers höchstens ein ganz schwaches Opalisiren zeigen. Er kommt gewöhnlich mit $^1/_{10\,000}$ Reinheit in den Handel. In Frankreich[1]) begnügt man sich mit $^1/_{3000}$; man bereitet eine Lösung von 0,96 g salpetersaurem Silber in 100 ccm Wasser, von welcher 1 ccm 0,0033 g Chlornatrium entspricht, und versetzt damit eine lauwarme Salpeterlösung, wobei keine Trübung erfolgen darf, diese jedoch durch einige Tropfen Chlornatriumlösung erscheinen soll. Reiner Salpeter muss sich ferner in lauem Wasser vollkommen klar lösen und darf weder auf Chlorbarium, noch auf oxalsaures Ammon reagiren. Einen Gehalt an salpetersaurem Natron erkennt man an der gelb umsäumten Flamme unter dem Löthrohre, oder indem man den Salpeter mit Alkohol übergiesst und anzündet. Auch durch 24stündige Aussetzung gleicher Mengen des zu untersuchenden und eines Normalsalpeters neben einem Schälchen Wasser unter der Glasglocke erkennt man an der ungleich grösseren Gewichtszunahme den Gehalt an Natronsalpeter.

b) Natronsalpeter. Derselbe soll gleichfalls vollkommen rein sein, also dieselben Proben bestehen, wie Kalisalpeter. Grosser Chlorgehalt im Salpeter ist gefährlich wegen möglicher Bildung von Chlorstickstoff[2]), aber selbst ein geringer Antheil macht das Pulver durch Bildung von Chlorcalcium empfindlicher gegen Feuchtigkeit[3]). Für die Erzeugung von Salpetersäure zur Dynamitfabrikation werden höchstens 0,75 Proc. Chlornatrium geduldet. Man wiegt 10 g eines Durchschnittsmusters, löst in Wasser, fügt einige Tropfen Kaliumchromat hinzu und titrirt mit Silberlösung

---

[1]) Désortiaux, la poudre, les corps explosifs et la pyrotechnie.

[2]) Guttmann in Dingl. J.

[3]) Cronquist, Sonderabruck.

(1 g im Liter), wovon dann 1 ccm entspricht 0,005414 g Chlornatrium. Der Gehalt an reinem Salpeter wird mit dem Lunge'schen Gasvolumeter bestimmt. Die Menge des zur Bildung von Salpetersäure verfügbaren Salpeters wird gefunden, indem man von der im Gasvolumeter erhaltenen Menge a für jedes Atom Chlornatrium ein Atom Salpeter abzieht, also

$$a - \left(\frac{b \times 85}{58{,}5}\right) = a - (b \times 1{,}453).$$

c) Ammoniaksalpeter. Derselbe reagirt immer sauer und wird wie die anderen Salpeter geprüft; er ist noch hygroskopischer als Natronsalpeter.

d) Barium- und andere Nitrate kommen selten vor. Barytsalpeter ist sehr feuchtebeständig und giebt grüne Färbung der Löthrohrflamme.

2. Schwefel. Gewöhnlich geläuterter Stangenschwefel; die meist verunreinigten Schwefelblumen kommen nur in Pulvernachahmungen vor. Fein gepulvert und mit Wasser gekocht, darf der Auszug Lackmuspapier nicht röthen. Beim Verbrennen im Tiegel darf kein Rückstand bleiben. Eine Verunreinigung durch Arsen wird gefunden, indem man den feingepulverten Schwefel längere Zeit mit Schwefelsäure kocht, absitzen lässt und die Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, wonach auf salpetersaures Silber kein gelber Niederschlag von Arsensilber entstehen darf. Oder man behandelt den Schwefel mit Ammoniak und dann mit Salzsäure, wonach kein gelber Niederschlag von Schwefelarsen sich bilden soll. Oder man mischt den Schwefel mit der vierfachen Menge von Salpeter, schmilzt in einem Tiegel, nimmt mit Wasser auf, setzt Schwefelsäure zu, verdampft das Wasser, fügt Alkohol hinzu und legt einen Zinkstreifen ein, auf welchem dann kein Arsenspiegel sich bilden darf[1]).

3. Kohle. Die Untersuchung derselben beschränkt sich meist auf die physikalischen Eigenschaften. Rothkohle sowie die Kohle aus Roggenstroh löst sich fast vollständig in kochender Kali- oder Natronlauge, um so weniger, je höher die Verkohlungstemperatur war. Schwarzkohle soll innen und aussen gleichförmig gebrannt sein, rein klingen, gleichförmigen Bruch mit Holzstructur und Quersprünge zeigen.

4. Salpetersäure. Die zur Herstellung von Nitroglycerin, Schiessbaumwolle u. s. w. zu verwendende Salpetersäure muss ein specifisches Gewicht von mindestens 1,50 (92,6 Proc. Monohydrat) haben, frei von Chlor sein und so wenig als möglich Untersalpetersäure (zwischen 0,5 und 3 Proc.) enthalten; da letztere stets vorhanden ist, so prüft man nur quantitativ. Man titrirt mit $^1/_{10}$ Normalsodalösung und Phenolphtaleïn als Indicator auf Gesammtacidität. Der Gehalt an Untersalpetersäure wird bestimmt, indem man in einen Kolben etwas Wasser vorlegt, die unge-

[1]) Vergl. auch S. 222.

fähre Menge von $^1/_{10}$ Normalchamäleonlösung hinzufügt, aus einer nahe über dem Flüssigkeitsspiegel gehaltenen Pipette 1 ccm Säure Tropfen für Tropfen unter Umschütteln einfliessen lässt, und dann mit Chamäleonlösung aus einer Bürette zu Ende titrirt. 1 Theil N_2O_4 entspricht 0,6847 Theilen HNO_3, welche von der Gesammtacidität abzuziehen sind. Verfälschungen des specifischen Gewichtes durch Schwefelsäure (Prüfung mit Chlorbarium) oder Nitrate sind natürlich nicht angenommen. Die Salpetersäure für die Erzeugung von Collodiumwolle, Nitrobenzol u. s. w. kann je nach dem Erzeugungsverfahren von geringerem specifischen Gewichte, muss jedoch gleichfalls rein sein.

5. Schwefelsäure. Diese muss mindestens 1,842 spec. Gew. zeigen, soll bis zu 97 Proc. Monohydrat enthalten, je mehr, desto besser für das Ergebniss. Da sie gewöhnlich rein, höchstens mit Spuren von Arsen, Antimon, Kupfer, Eisen oder Zink geliefert wird, so ist eine andere Untersuchung ausser der Titrirung mit $^1/_{10}$ Normalsoda und Phenolphtaleïn nur dann erforderlich, wenn man eine absichtliche Fälschung vermuthet.

6. Glycerin. Dasselbe muss klar und durchsichtig, möglichst licht gefärbt sein, darf, auf der Hand verrieben, keinen Geruch von Butter- oder sonstigen Fettsäuren zeigen, soll rein süss schmecken (mineralische Bestandtheile machen sich sofort bemerkbar, Geschmack nach gebranntem Zucker ist ohne Bedeutung), chlor-, kalk- und schwefelsäurefrei sein. (Prüfung einer Lösung mit salpetersaurem Silber, bezw. oxalsaurem Ammon und Chlorbarium.) Man prüft quantitativ durch Abdampfen von 25 g in einer Platinschale über einen Gasbrenner (vorsichtig erwärmen wegen Verspritzen; leichtes Blasen über die Oberfläche mit einem zugespitzten Glasrohre beschleunigt) und schliessliches Eindampfen zur Trockne im Vacuum. Der Rückstand ergiebt den Gehalt an organischen und unorganischen Bestandtheilen zusammen; man glüht sodann und erhält durch den Unterschied die beiden Bestandtheile getrennt. Weiter wird die Untersuchung gewöhnlich nicht getrieben, da man jetzt schon ein Unbedeutendes an fremden Bestandtheilen bedingt.

7. Baumwolle. Dieselbe darf weder Sand, Nägel u. dgl., keine unzerfaserten oder gefärbten Fäden enthalten, soll möglichst vollkommen gekrempelt sein, nicht zu lange und nicht zu kurze Fasern haben, rein weiss, höchstens mit einem Stich in's Gelbliche sein und kein Fett oder andere fremde Körper, auch keine Soda von der Waschung enthalten. Auf Zusatz einiger Tropfen alkoholischer Phenolphtaleïnlösung darf keine Rothfärbung (Sodagehalt) erfolgen; in Wasser gegeben und mit einem Glasstabe vertheilt, soll sie untersinken, wenn vollkommen entfettet. Die deutsche Militärverwaltung verlangt[1]), dass sie binnen 2 Minuten im Wasser

[1]) A. Hertzog, Centralblatt f. d. Textil-Industrie 1890.

untersinke, beim Nitriren keinen Brei erzeuge, höchstens 0,9 Proc. Fett in Aether erweise, und nur geringste Spuren von Chlor, Kalk, Magnesia. Eisen, Schwefelsäure und Phosphorsäure zeige.

8. Von sonstigen Rohstoffen, wie **Cellulose, Benzol, Carbolsäure, Mehl, Stärke, chlorsaures Kali** u. s. w., wird einerseits in Folge der vereinzelten Anwendung, andererseits wegen der grossen Verschiedenheit im Vorkommen vorläufig noch keine besondere Reinheitsprobe verlangt; man stellt sich meist selbst, je nach seinen Zwecken, besondere Bedingungen auf.

Prüfung der Explosivstoffe.

Man untersucht zuerst nach dem äusseren Ansehen, der Form, der Härte (Plasticität), unter Umständen mit der Loupe und dem Mikroskop, welcher Gattung der zu prüfende Explosivstoff angehört. Ist ein geringer Zusatz von Nitroglycerin oder Nitrobenzol zu vermuthen, so übergiesse man eine kleine Menge auf einem Filter wiederholt mit Aether und verdunste letzteren aus dem Auszuge, wonach die Erkennung leicht ist.

A. Schiesspulver und seine Verwandten.

Specifisches Gewicht, Korngrösse und Staubgehalt werden nach gewöhnlichen Methoden bestimmt; zu ersterem bedient man sich jetzt meist des Bianchi'schen Dichtigkeitsmessers, für prismatisches Pulver auch der Bodchen Quecksilberwage. Die eigentliche Prüfung wird stets nur auf trockenes Pulver bezogen; man trocknet durch Aussetzen im Exsiccator oder durch einen auf 60° erwärmten trockenen Luftstrom (nicht höher, weil sonst der Schwefel zum Theile verflüchtigt).

Für nicht zu genaue Untersuchungen kann man, besonders bei Schiess- oder Sprengpulver, sämmtliche Bestandtheile auf einmal bestimmen. Man behandelt das Pulver mit reinem Schwefelkohlenstoff in einem stetigen Extractionsapparate (der Szombathy-Soxhlet'sche ist vorzuziehen) und dampft den Auszug auf dem Wasserbade, schliesslich im erwärmten trockenen Luftstrome ab, wobei der Schwefel zurückbleibt. Den Rückstand vom Auszuge befreit man in einem Trockenschranke bei 70 bis 80° vom Schwefelkohlenstoffe und giebt ihn auf ein gewogenes Filter. Durch wiederholtes Aufgiessen kleiner Mengen von kochendem Wasser löst man den Salpeter, während der Rückstand nach vollkommener Trocknung die Kohle und sonstige unlösliche Bestandtheile (Sand, Graphit, Metallstaub) ergiebt; die Salpeterlösung wird vorsichtig eingedampft und auf etwa 280° erhitzt (über 350° entsteht theilweise Zersetzung, oft auch Verpuffung).

Zu genauen Untersuchungen bestimmt man jeden Bestandtheil für sich. Der Salpeter wird durch Auslaugen mit kochendem Wasser, all-

mähliches Abdampfen der Lösung in einer Platinschale und Erhitzung auf 280° bestimmt. Kleine Kohlenpartikelchen kriechen stets durch das Filter und färben den Salpeter mehr oder weniger braun. Zur Bestimmung des Schwefels mischt man nach Gay-Lussac 5 g Schiesspulver mit ebensoviel kohlensaurem Kali und fügt 5 g Salpeter und 20 g Chlornatrium hinzu, behandelt das Ganze innig im Mörser, erhitzt allmählich in einem Platintiegel, bis die Masse weiss wird, nimmt sie mit Wasser auf, säuert mit Salzsäure an und titrirt mit Chlorbarium, bis keine Trübung mehr erfolgt; 152,63 krystallisirtes Chlorbarium entsprechen 20 Schwefel. Zur Bestimmung der Kohle giebt man nach Bromeis das vom Salpeter befreite und trockene Gemisch von Schwefel und Kohle auf ein Filter, steckt den Trichter mit einem gut schliessenden Korkpfropfen in einen Kolben, übergiesst mit auf 120 bis 140° erwärmtem Photogen, bedeckt mit einer Glasplatte, lässt nach 5 Minuten durch Lüften des Pfropfens die Schwefellösung in den Kolben laufen und wiederholt dies mehrfach. Das Filter wird zwischen Löschpapier gepresst und bei 100° getrocknet, bis aller Geruch von Photogen verflüchtigt ist, worauf man die Kohle durch Wägung, den Schwefel aus dem Unterschiede bestimmt.

Will man die Kohle als Kohlensäure bestimmen, so muss eine organische Elementaranalyse durchgeführt werden, worüber Näheres bei Fresenius und a. a. O.

Sind im wässerigen Auszuge fremde Bestandtheile zu vermuthen, so verdampft man einen Theil der Flüssigkeit und schmilzt den Rückstand auf Platinblech. Verpuffung deutet auf eine organische Substanz; man prüft auf Zucker durch Erhitzen der Flüssigkeit mit sehr verdünnter Schwefelsäure (im Salzbade 1 Stunde lang) und Erwärmung mit Fehlingscher Lösung; Gerbstoff weist man durch den schwarzblauen Niederschlag mit Eisensalzen, Ferrocyankalium durch die Bildung von Berlinerblau bei Zusatz von Eisenchlorid nach. Chlorsaures Kali erkennt man auf dem Platinbleche an dem schäumenden, Barytsalpeter an dem schwierigen Schmelzen und der grünen Flamme. In Theilen des Auszuges prüft man auf Kalisalpeter mit Platinchlorid (Ammoniaksalpeter giebt dieselbe Reaction), auf Barytsalpeter mit Schwefelsäure, auf chlorsaures Kali durch Eindampfen und Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure (grüngelbe Dämpfe), auf Pikrate durch den bitteren Geschmack und die lebhafte Gelbfärbung von eingehängter Seide oder Wolle (ohne Beize), sowie (bei Kaliumpikrat) durch Bildung von rothem, isopurpursaurem Kali bei Zusatz von Cyankalium. Bei Gegenwart von Natronsalpeter prüfe man auch auf kohlensaures und schwefelsaures Natron, welche bei Substanzen zur Verminderung der Feuchteempfindlichkeit des Natronsalpeters derartigen Pulvermischungen zugesetzt sein können.

Im Rückstande lassen sich fremde Körper, wie Holzmehl, Lohe, Stein-

kohle, leicht durch das Mikroskop erkennen. Einen Theil des Rückstandes verbrennt man auf Platinblech, wobei Holzkohle und Russ leichter als mineralische Kohle, Nitrocellulose besonders rasch verbrennt. Harz ist durch Ausziehen mit warmem Alkohol oder Kochen mit Sodalösung und nachheriges Fällen mit Salzsäure zu finden. Mineralische und vegetabilische Kohle lassen sich durch Schlämmen trennen.

Ein regelrechter Gang für die quantitative Untersuchung der Verwandten des Schiesspulvers ist zur Zeit nicht bekannt, viele der in denselben vorkommenden Stoffe wird man überhaupt nur annähernd bestimmen können. Kennt man im Voraus die Zusammensetzung, wie dies bei amtlichen Untersuchungen meist der Fall ist, so wird es nicht schwer sein, sich für den besonderen Fall den Gang der Prüfung selbst zu bestimmen.

B. Feste Nitrokörper und ihre Verwandten.

Gegenwärtig kommen in der Praxis vor: Schiessbaumwolle, Collodiumwolle, Holz- und Stroh-Nitrocellulose, vereinzelt auch Nitromannit u. dgl. Dieselben enthalten meist Neutralisationsmittel, oft grosse Mengen von Salpeter und wechselnde Mengen von verschiedenen nebensächlichen Zusätzen.

Nach Prüfung der äusseren Eigenschaften, des specifischen Gewichtes (wie bei Pulver) etc. mache man sich vor Allem einen Auszug mit warmem Wasser und dampfe einen Theil ab, wonach man durch Verpuffung auf Platinblech prüft, ob überhaupt ein anderer explosiver Körper beigemengt ist. Die qualitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile erfolgt sodann auf den beim Schiesspulver angegebenen Wegen.

Den ausgezogenen Sprengstoff trocknet man und prüft ihn unter der Loupe, wenn nöthig, unter dem Mikroskop. Die verschiedenen Arten von Nitrokörpern lassen sich hierbei leicht unterscheiden. Ist vorwiegend nitrirte Cellulose vorhanden, so macht man einen Auszug mit Aetheralkohol und dunstet ihn ab, wobei etwa vorhandene Mono- und Binitrocellulose sich zeigt. Eine neuerliche Prüfung des verbliebenen Explosivstoffes unter der Loupe zeigt dann, ob noch Trinitrocellulose vorhanden ist, und von welcher Natur.

Für die quantitative Untersuchung verfährt man am besten wie folgt[1]):

Man bereitet sich durch sorgfältige Zerkleinerung und Abmischung, wenn nöthig, indem man durch ein feines Metallsieb gehen lässt, ein gleichförmiges Muster von etwa 100 g, lässt es bei 40°, zuletzt im Exsiccator vollständig trocknen, und bewahrt es entweder unter diesem oder in einem

[1]) Die methodischen Vorgänge für die Untersuchung von Nitropräparaten sind fast ausschliesslich Herrn Major Filipp Hess vom k. k. österr.-ungar. Militär-Comité zu verdanken.

entsprechenden Gefässe auf. Den so ermittelten Feuchtigkeitsgehalt merkt man besonders an, da auch hier auf Trockengewicht gerechnet wird. Einen Theil (man arbeitet gewöhnlich mit 5 g) übergiesst man in einem Glaskölbchen mit Aetheralkohol (2 Th. wasserfreien Aether auf 1 Th. wasserfreien Alkohol), verschliesst mit einem Korke, lässt unter häufigem Schütteln lösen, filtrirt wiederholt, bis es klar abläuft, wäscht das Filter wiederholt mit Aetheralkohol aus, trocknet in einem trockenen Luftstrome bei 40° und bestimmt aus dem Gewichtsunterschiede die Mono- und Binitrocellulose. Der Rückstand wird in einem Kölbchen wiederholt mit einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelnatriumlösung gekocht, auf einem gewogenen Leinenfilter mit Wasser gewaschen, bis der Ablauf Bleizuckerpapier nicht mehr bräunt, mit etwas verdünnter Salzsäure behandelt, mit Wasser von den Resten der Salzsäure befreit und bei 40° im trockenen Luftstrome getrocknet; oder man löst den getrockneten Rückstand (von der Behandlung mit Aetheralkohol) in Essigäther, filtrirt und trocknet wie vorher. Der gewogene Rückstand wird eingeäschert, und man hat sodann durch Berechnung der Unterschiede Trinitrocellulose, nicht nitrirte Cellulose und Unlösliches (Sand u. dgl.). Ist Salpeter oder dgl. vorhanden, so muss der zu untersuchende Körper vorher auf einem gewogenen Filter wiederholt mit heissem Wasser ausgelaugt und dann getrocknet worden sein.

Eine zweite Probe behandelt man mit verdünnter Salzsäure, trocknet, und bestimmt aus dem Unterschiede den Gehalt an kohlensaurem Kalk.

Eine dritte Probe übergiesst man in einer Platinschale mit reinem geschmolzenen Paraffin und äschert ein, um die Gesammtasche zu finden.

An einer vierten Probe bestimmt man den gesammten Stickstoffgehalt und an einer fünften, vorher mit heissem Wasser von Salpeter u. dgl., dann durch Salzsäure und wiederholte Auswaschung mit Wasser von kohlensaurem Kalk befreiten Probe den reinen Stickstoffgehalt der Nitrocellulose, beides mittelst des Lunge'schen Gasvolumeters. Die Handhabung desselben wird als bekannt vorausgesetzt[1]), es ist jedoch zu beachten, dass die zweite und etwaige dritte Nachspülung mit verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen ist.

Mit einer sechsten Probe bestimmt man in der später beschriebenen Weise die chemische Stabilität und mit einer siebenten im Oelbade die Explosions-Temperatur.

Es sei hier noch erwähnt, dass man beim Trocknen der Patronen von Schiessbaumwolle u. dgl. sehr vorsichtig sein soll, um ein Aufblättern und Anschwellen zu vermeiden. Man lässt sie am besten einige Tage bei Zimmertemperatur stehen und trocknet dann im Luftbade bei 40°.

---

[1]) Siehe S. 92.

C. Flüssige Nitrokörper und ihre Verwandten.

Im flüssigen Zustande kommen Nitrokörper nur äusserst selten in Verkehr; meist sind sie mit Saugstoffen verschiedener Art zu plastischen Stoffen abgemischt. An flüssigen Nitrokörpern werden hierbei hauptsächlich Nitroglycerin und Nitrobenzol verwendet, andere, wie Nitromelasse u. dgl. sind vorläufig noch Versuch; von Saugstoffen einerseits die passiven, wie Kieselguhr, Bergkreide, kohlensaure Magnesia, Schwerspath (als Zusatz) etc., andererseits die activen, wie Holzmehl, Holzmoder, Holz- und mineralische Kohle, Mehl, Zucker, Salpeter aller Art und häufig eine Menge der verschiedensten Zusätze, schliesslich Collodiumwolle, Schiessbaumwolle, Pikrinsalze, Kampher, Ocker, Schwefel, Harz u. dgl.

Zur qualitativen Prüfung macht man einen Auszug mit Aetheralkohol bei gelatinösen und einen solchen blos mit Aether, wenn es ein gewöhnliches Dynamit ist (man umfasst mit dem Namen Dynamite in der Regel diese Gattung von Nitropräparaten). Im ersteren Falle fällt man vorerst mittelst Chloroform die Mono- und Binitrocellulose und entfernt sie durch Abscheidung. Sie löst sich beim Kochen mit Schwefelnatrium-Lösung und giebt, wie alle Nitrokörper, beim Kochen in einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Eisenvitriol die Stickoxyd-Reaction.

Den Auszug dunstet man in beiden Fällen auf dem Wasserbade (30 bis 40°) ab; Nitrobenzol und Kampher werden sich sofort durch ihren Geruch verrathen. Nimmt man (bei Abwesenheit von Nitrobenzol, was die Regel ist, da Nitroglycerin und Nitrobenzol gemischt bisher nicht vorkommen) einen Tropfen des Oeles mit Fliesspapier auf und detonirt auf dem Amboss, und scheidet sich Schwefel aus, wenn man das Oel in Alkohol löst und mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium versetzt, so beweist beides das Vorhandensein von Nitroglycerin. Nach dem Abdunsten des Auszuges erkennt man enthaltenen Schwefel mit freiem Auge; schüttelt man den Auszug mit kaltem Alkohol, so scheidet sich das Paraffin aus; Harz ist durch Kochen mit Sodalösung zu verseifen und aus der Seifenlösung durch Salzsäure zu fällen.

Aus dem Rückstande kann man mit der Loupe etwaige Trinitrocellulose auslesen und durch Verbrennung sowie durch Schlagen auf dem Amboss bestimmen. Behandlung des Rückstandes mit Salzsäure löst kohlensauren Kalk u. dgl. Untersucht man ihn schliesslich unter dem Mikroskop, so kann man die Holz- und Kohlenbestandtheile leicht unterscheiden.

Das specifische Gewicht solcher gewöhnlich in Papierhülsen vorkommender Explosivstoffe bestimmt man volumetrisch. Man bestimmt ferner die äusseren Eigenschaften, die Entmischbarkeit in einer Rüttelvorrichtung, das Ausschwitzen (bei Nitroglycerin) durch mehrtägige Aussetzung

bei 40°, den Explosionspunkt im Trauzl'schen oder Bein'schen Apparate[1]), die Explodirbarkeit durch Schlag mittelst eines Fallgewichtes etc.

In der quantitativen Untersuchung bestimmt man über Chlorcalcium die Feuchtigkeit, löst in einem Kölbchen mit Aether, filtrirt und wäscht den Rückstand wiederholt mit Aether, bis ein Tropfen, abgedunstet, keine Spur mehr lässt, dampft den Aether im Wasserbade bei 30 bis 40° ab, lässt unter der Luftpumpenglocke über Chlorcalcium stehen, bis aller Geruch verschwunden ist, und wiegt. (Es ist nicht gerathen, mit einem Extractionsapparate zu arbeiten, da das Nitroglycerin dabei theilweise verdunstet, und die Operation oft länger als einen Tag dauert.) Hat man mit einem gelatinirten Producte zu thun, so löst man mit Aetheralkohol in einem Kölbchen auf, fällt die Mono- und Binitrocellulose mittelst Chloroform, filtrirt und wiegt das Filter, sowie den wie vorhin abgedunsteten Rückstand. Man bestimmt so die Nitrokörper (Nitroglycerin, Nitrobenzol, Collodiumwolle), wenn sie die alleinigen in Aether oder Alkohol löslichen Körper sind. Enthält der Auszug noch Schwefel, Harz oder Paraffin, so erwärmt man mit Sodalösung, um das Harz zu verseifen, scheidet und wäscht, setzt dem verbliebenen Auszuge Alhohol zu, welcher das Nitroglycerin löst, scheidet wieder, erwärmt das rückständige Gemenge von Paraffin und Schwefel mit Schwefelammonlösung und hebt nach dem Erkalten die Paraffinschicht ab. Aus den Gewichtsunterschieden ergeben sich die Mengen der Bestandtheile. Kampher wird aus dem abgedunsteten Aetheralkoholauszuge durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff getrennt.

Den beim Ausziehen gebliebenen Rückstand trocknet und wiegt man und zieht ihn mit heissem Wasser aus. Ist sodann nur noch ein mineralischer Saugstoff vorhanden, so trocknet und wiegt man abermals und glüht endlich, um den Gehalt an organischen Bestandtheilen zu finden. Im wässerigen Auszuge wird sodann Soda (durch Ueberführung eines Theiles in Nitrat mittelst Salpetersäure, oder durch Fällung als Calciumcarbonat mittelst salpetersauren Kalks), ferner Salpeter (durch Umwandlung eines Theiles in Ammoniak mittelst nascirenden Wasserstoffes), weiters Pikrinsäure, chlorsaures Kali u. dgl. bestimmt. Chlorsaure Salze werden bestimmt, indem man zu einem Theile des Auszuges einige Tropfen Schwefelsäure und einen Zinkstreifen giebt, erwärmt, salpetersaures Silber zusetzt und das gefällte Chlorsilber bestimmt.

Ist Trinitrocellulose im Rückstande, so wird ein Theil mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium gekocht, oder mit Essigäther behandelt, der Rückstand filtrirt, gewaschen und getrocknet und der Gewichtsunterschied bestimmt.

---

[1]) Vergl. Dingl. J.

Rauchloses Pulver, sofern es hauptsächlich aus Schiesswolle besteht, wird wie unter B geprüft; enthält es auch Nitroglycerin, so prüft man es nach C. Andere rauchlose Pulver, z. B. solche mit Nitrostärke, chlorsaurem Kalium u. dgl. untersucht man nach den obigen Angaben mit entsprechenden Veränderungen.

D. Knallsätze.

Hauptsächlich angewendet ist das Knallquecksilber, jedoch selten allein, sondern mit Salpeter, Schwefel, chlorsaurem Kali oder Mehlpulver vermengt. Ist der Knallsatz in Zündhütchen eingeladen, so löse man denselben durch leichtes Drücken mit einer Flachzange vorsichtig von der Kupferhülse ab, wobei man zum Schutze des Körpers die rechte Hand, welche allein diese Arbeit besorgt, mit einem Handtuche mehrmals umwickelt, Zange und Zündhütchen mit dem Ende desselben mehrfach bedeckt und, die Oeffnung des Zündhütchens nach unten haltend, den losgelösten Knallsatz sofort fallen macht. Man bestimmt das Knallquecksilber durch Auflösen in Ammoniak bei 30 bis 35°. Die Bestandtheile des Rückstandes sind dann nach den beim Schiesspulver angegebenen Verfahren einzeln zu finden.

Die Trennung und Bestimmung des aus Antimon und chlorsaurem Kali bestehenden Knallsatzes erfolgt einfach durch Lösen des chlorsauren Kalis.

Die übrigen Knallsätze haben nur geringe industrielle Bedeutung.

Anhang: Das Celluloid.

Von

Dr. Böckmann.

Zur Herstellung des Celluloids[1]) wird Pyroxylin entweder unter Druck mit schmelzendem Kampher, oder mit einer alkoholischen Lösung von Kampher behandelt, oder man lässt auf das Pyroxylin eine Mischung von Kampher mit Aetheralkohol beziehentlich Methylalkohol einwirken. Letztere beide Methoden werden gegenwärtig vorzugsweise angewendet, das Aether-Alkoholverfahren von der Celluloidfabrik von Magnus u. Comp. in Berlin, das Methylalkoholverfahren von der Celluloidfabrik zu Stains bei Paris. Die Fabrik zu Stains stellt unbestritten das beste Celluloid unseres Continentes her. Lebhafte transparente Farben und angenehme Verarbeitung sind seine Vorzüge, welche den um $^1/_4$ bis $^1/_3$ höheren Preis reichlich aufwiegen.

[1]) Vergl. Böckmann, „das Celluloid“, Wien 1880 und desselben Verf. Abhandlung in Dingl. **1881, 239,** 62.

Das Celluloid wird gewöhnlich in Platten von etwa 30×75 cm oder in Form runder Stäbe von 1 m Länge verarbeitet. Es dient zur Herstellung von Celluloid- (Gummi-) Wäsche, von Schmuckwaaren, Kämmen, künstlichen Zahngebissen u. dgl. m.

1. Eigenschaften. Das rohe Celluloid besitzt Hornfarbe, gewöhnlich jedoch wird es im gefärbten Zustande (meist in Korallenimitation) verarbeitet. Ungefärbtes sowohl als gefärbtes Celluloid besitzt in nicht unbedeutendem Maasse die Eigenschaft, durchscheinend zu sein. Weder durch directes Erhitzen, noch durch Stoss, Schlag oder Reibung kann es explodiren. Wirkt eine concentrirte Wärmequelle, z. B. Lampenlicht, auf es ein, so entzündet sich dasselbe in einer Entfernung von etwa 20 cm von der oberen Cylinderöffnung, d. h. in demselben Abstand, in welchem auch Papier sich unter Entwickelung von Rauchwolken zu bräunen beginnt.

Bläst man die Flamme von brennendem Celluloid aus, so glimmt dasselbe weiter fort, indem der Kampher unter Entwickelung starker Rauchwolken abdestillirt, während das Pyroxylin eine unvollständige Selbstverbrennung auf Kosten des eigenen Sauerstoffgehaltes erleidet. Ein Theil des Kohlenstoffes des Pyroxylins bleibt unverbrannt, in Form eines feinen gitterförmigen Kohlenskeletts zurück, welches jedoch theilweise verascht. Schlägt man von glimmendem Celluloid den glimmenden Theil ab, so markirt sich die Grenzlinie des letzteren durch eine scharf abgeschnittene Linie.

Durch Eintauchen in kochendes Wasser oder durch Erwärmen in mit Dampf geheizten Wärmeplatten wird Celluloid plastisch und lässt sich alsdann in jede beliebige Form bringen sowie mit anderen Celluloidplatten und mit eingelegten Metalltheilchen verbinden.

Durch Erwärmen mit Aether und auch (wiewohl nicht so vollständig) mit Methylalkohol wird der Kamphergehalt des Celluloids gelöst. In Aetheralkohol ist es, mit Ausnahme der zugesetzten Farbstoffe, völlig löslich. Ebenso löst es sich (unter Zersetzung) in concentrirter kochender Natronlauge und in warmer Salpetersäure, welche auf 1 Vol. concentrirte Säure nicht mehr als 1,5 Vol. Wasser enthält. Ferner wird es gelöst durch Kochen mit concentrirter Essigsäure am Rückflusskühler und durch mässig verdünnte warme Schwefelsäure; durch concentrirte warme Schwefelsäure wird es verkohlt.

Für die Verarbeitung und den Gebrauch des Celluloids (namentlich auch zu künstlichen Zahngebissen) ist seine Eigenschaft des „Werfens“ unangenehm. Es bleiben nämlich die Celluloidplatten, wie sie aus den Kalanderwalzen und den Pressen herauskommen, nicht vollkommen eben, sondern sie ziehen sich an den beiden Enden in die Höhe.

2. Prüfung. Dieselbe erstreckt sich auf Ermittelung des specifischen Gewichtes, des Aschengehaltes und des Gehaltes an Pyroxylin. Der Kampher wird aus der Differenz berechnet.

Das specifische Gewicht variirt nach Böckmann etwa zwischen 1,30 und 1,40, der Aschengehalt zwischen ca. 1 und 4 Proc.

Zur technischen Bestimmung des Pyroxylins[1]) bringt Böckmann[2]) das geraspelte Celluloid auf ein bei 100° getrocknetes Filter und wäscht es auf demselben mit erwärmtem Aether aus. Man giesst hierauf die abfiltrirte Aetherlösung nach abermaligem Erwärmen zweimal auf das Filter zurück und erneuert den Aether etwa 3mal, so dass man im Ganzen ungefähr 12mal auswäscht. Das abermals getrocknete Filter enthält das Pyroxylin und die Aschenbestandtheile. Zieht man letztere ab, so ergiebt sich der Gehalt an Pyroxylin und aus der Differenz der Gehalt an Kampher.

Die Zusammensetzung des Celluloids von Stains (I) und eines Celluloids von London (II) fand Böckmann nach dieser Methode zu:

	I.	II.
Pyroxylin	64,89	73,70
Kampher	32,86	22,79
Asche	2,25	3,51
	100,00	100,00

[1]) Eine wirklich genaue Bestimmung des Pyroxylins im Celluloid existirt bis jetzt noch nicht. Auch die vorgeschlagene Bestimmung mittelst des Lunge'schen Nitrometers liefert in diesem Falle keine absolut zuverlässige Zahlen.

[2]) In der citirten Abhandlung in Dingler's Journal.

Zündwaaren.

Von

Dr. Böckmann.

Die Fabrikation der Zündhölzer[1]) zerfällt im Wesentlichen in sechs verschiedene Operationen: die Herstellung des Holzdrahtes, das Einlegen, Schwefeln und Tunken, das Trocknen der getunkten Rahmen und das Ausnehmen der Hölzchen. Zum Hobeln des Holzdrahtes nimmt man am besten junges, zartes, nicht auf Sandboden gewachsenes, im Winter gefälltes[2]), lufttrockenes Fichten-, Tannen- oder Föhrenholz. Der fertige gehobelte Holzdraht muss kurz vor dem Einlegen gedörrt und sofort verarbeitet werden. Unterlässt man — wie es häufig geschieht — dieses vorherige Dörren, so löst sich nachträglich sehr leicht der Schwefel und das Köpfchen von dem Drahte ab oder beim Anzünden brennt nur die Zündmasse, ohne das Hölzchen zu entzünden. Die Hölzchen werden nun mittelst Einlegemaschinen in die Rahmen gelegt, letztere hierauf nochmals auf gusseisernen Platten vorgewärmt und dann in die geschmolzene Schwefel- (resp. Stearin- oder Paraffin-) Masse einen Moment eingetaucht und von dem Ueberschuss der geschmolzenen Flüssigkeit durch „Abschwingen" oder durch eine Abstreichvorrichtung befreit. Der Unterschied zwischen geschwefelter, stearinirter und paraffinirter Waare besteht hauptsächlich darin, dass bei der ersteren, zu der meist härterer Holzdraht verwendet wird, zuerst nach Entzündung des Kopfes der Schwefel abbrennt, ehe das Holz zur Entzündung kommt, wodurch also ein langsameres Feuer entsteht, während bei den beiden anderen das Stearin oder Paraffin fast gleichzeitig mit dem Holze und daher ein viel rascheres Feuer gebend brennen. Die sog. Salonhölzer werden in ein (beim Brennen der Hölzchen stark rauchendes und russendes) Gemisch von Stearin und Colophonium getaucht.

Nun folgt das (mit grösster Sorgfalt auszuführende) Tunken auf der Tunkplatte oder mittelst des Walzentunkapparates und das Trocknen der getunkten Rahmen mit nach abwärts hängenden Köpfen in den Trocken-

[1]) Vergl. Jettel's und Kellner's Zündwaaren-Fabrikation.

[2]) Weil dieses am saftärmsten ist. Saftreiches Holz wäre zu hygroskopisch.

ständern oder Stellagen bei 25—30°. Das Ausnehmen der Hölzchen aus den Rahmen beendet die Reihe der Operationen.

Die Zündmasse-Mischung, in welche die Hölzer getunkt werden, besteht aus Phosphor, Sauerstoff abgebenden Metallverbindungen, aus eine schärfere Reibung hervorrufenden, die feine Vertheilung des Phosphors bezweckenden Körpern („Füllstoff") und dem Bindemittel. Je nach dem Bindemittel unterscheidet man die Zündmassen in Gummi-, Dextrin- und Leimmassen, ausserdem hat man kalt und warm zu tunkende Zündmassen.

Gummi wendet man wegen seines hohen Preises und der vielen Verfälschungen nur noch selten als Bindemittel an. Er theilt mit Dextrin den Vortheil ein kaltes Tunken zu erlauben. In der Regel wendet man jetzt Leim an, welcher ein warmes Tunken bedingt. Die versilberten und lackirten Brillanthölzchen müssen Dextrinmasse als Bindemittel haben, welche allerdings das Trocknen etwas verlängert.

Als Sauerstoff abgebende Körper werden hauptsächlich verwendet: Bleisuperoxyd, salpetersaures Bleioxyd, mit Salpetersäure abgebrannte Mennige, Braunstein, chlorsaures Kali, saures chromsaures Kali und Kalisalpeter.

Unter den „Füllstoffen" sind namentlich geschlämmte Kreide, Kieselguhr, Glas und Bimsstein zu nennen.

Zur Bereitung der Zündmasse lässt man zunächst das Bindemittel in knapp der nöthigen Menge Wasser einige Stunden quellen und schmilzt es alsdann in dem mit Rührwerk versehenen und völlig abgeschlossenen Masse-Kochapparat. Alsdann trägt man den Phosphor und weiterhin der Reihe nach die übrigen Substanzen ein. Zuletzt giebt man venetianischen Terpentin zu. Derselbe wirkt firnissartig als Schutz gegen die Feuchtigkeit und benimmt der Masse fast vollständig den Phosphorgeruch.

Die nun hier folgende Prüfung der Rohmaterialien wird sich der Reihe nach befassen mit 1. Schwefel, Stearin, Paraffin und Wachs; 2. mit gewöhnlichem und rothem Phosphor; 3. mit den sauerstoffabgebenden Körpern; 4. mit den Füllstoffen und 5. mit den Bindemitteln.

A. Schwefel, Stearin, Paraffin und Wachs.

Die Prüfung des Schwefels wurde bereits S. 222 besprochen. Zu Sicherheitszündmassen soll man nur feinst pulverisirten Stangenschwefel oder sorgfältig gewaschene Schwefelblumen verwenden. Ein Gehalt der Schwefelblumen an schwefliger Säure, welche an der Luft in Schwefelsäure übergeht, kann den Leim der Zündmasse zum Gerinnen bringen, wodurch letztere unbrauchbar wird.

Der zum Schwefeln der Hölzchen bestimmte geschmolzene Schwefel darf selbstverständlich nicht bis zu der Temperatur von ca. 160° erhitzt

werden, da bei solcher bekanntlich der Schwefel sich in eine zähe, fadenziehende Masse verwandelt.

Die eingehendere Prüfung von Stearin und Wachs siehe im 2. Bande dieses Werkes in der Abhandlung von Benedikt (S. 449 und S. 471); von Paraffin in diesem Bande im späteren Abschnitte „Beleuchtungs-Industrie".

Das Stearin findet statt des Schwefels bei den sogen. Salonhölzchen Verwendung, wobei man ihm, um seine Sprödigkeit zu mindern, einen Zusatz von ca. 15 % weissem Wachs und ca. 1 % venetianischem Terpentin giebt. Zuweilen giebt man auch Colophonium als Zusatz. Man wendet die billigeren (und für diesen Zweck geradezu besseren) Stearinsorten an, welche man nicht selten auch mit bis zu 5 % Carnaubawachs zur Erzielung grösserer Härte versetzt.

Das Paraffin wird ebenfalls nur in seinen billigeren Sorten (Schuppenparaffin) angewendet.

Das Wachs wird hauptsächlich zur Erzeugung der bekannten Wachsstreichhölzer und zwar in der Regel als Mischung von 1 Th. Wachs und 2 Th. Stearin oder (hartes, besseres) Paraffin verwendet. Man kann in Anbetracht des hohen Preises von Bienenwachs mit dem Zusatze des letzteren so weit herabgehen, dass auf 90 Th. Paraffin nur 10 Th. Wachs kommen. Zur Erhöhung der Härte kann auch hier ein geringer Zusatz von Carnaubawachs erfolgen.

B. Der gewöhnliche und rothe Phosphor.

Der gewöhnliche Phosphor kommt als Stangenphosphor in 5-Kilo-Büchsen und als Keilphosphor in grösseren, mit Wasser, resp. im Winter mit weingeisthaltigem Wasser gefüllten Blechbüchsen in den Handel. Die beiden einzigen Fabriken, welche weissen und auch rothen Phosphor im Grossen fabriciren, sind: Coignet Père, Fils et Co., Paris und Lyon und Albright u. Wilson in Oldbury bei Birmingham. Der von der erstgenannten Fabrik gelieferte rothe Phosphor enthält meist einen nicht unbedeutenden Procentsatz von weissem Phosphor, wovon auch der englische rothe Phosphor nicht ganz frei zu sein pflegt.

Der weisse Phosphor darf beim Oeffnen der Büchsen kein grünliches oder bräunliches, von einer Verunreinigung mit Arsen herrührendes Aussehen haben. Zum Nachweise des Arsens löst man eine kleine Probe Phosphor in Salpetersäure auf. Ein nach der Auflösung in der Flüssigkeit schwimmendes schwarzes Pulver ist Arsen.

Rother (amorpher) Phosphor soll beim Erhitzen einer kleinen Probe in einem Porzellantiegel keinen festen Rückstand hinterlassen.

Um den rothen Phosphor von einem Gehalt an weissem Phosphor zu befreien, kann man ihn in einer gut verschliessbaren weithalsigen grossen

Stöpselflasche so lange mit Schwefelkohlenstoff schütteln, bis der weisse Phosphor aufgelöst ist. Man filtrirt alsdann und wäscht den amorphen Phosphor auf dem Filter mit Wasser von 40° vollständig aus, worauf man ihn an der Luft zum Trocknen ausbreitet.

Diese Methode ist jedoch wegen der sehr feuergefährlichen Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff weniger zu empfehlen als die von Nicklé[1]). Man bringt den rothen Phosphor in eine Chlorcalciumlösung von 1,9 spec. Gewicht, schüttelt und lässt das Ganze ruhig stehen. Der weisse Phosphor, dessen spec. Gewicht 1,83 beträgt, scheidet sich auf der Oberfläche der Chlorcalciumlösung ab und lässt sich leicht abheben, während der rothe Phosphor darin zu Boden sinkt.

C. Sauerstoff abgebende Körper.

1. Bleisuperoxyd. In der Zündwaarenfabrikation wendet man dasselbe meist in feuchtem Zustande an, wie es durch Zersetzen von Mennige mit chemisch reiner Salpetersäure erhalten wird. Es bildet sich hierbei bekanntlich gleichzeitig salpetersaures Blei, dessen Gegenwart indessen meist nicht schadet. Man wiegt nach Kellner[2]) 20 Pfund Mennige ab, bringt sie in eine steingutene, grosse Schüssel, die mindestens das 4—6fache von dem fassen könnte, was man hineinthut, befeuchtet mit Wasser, rührt die Masse gleichmässig durcheinander, damit keine trockenen Knoten mehr darin sind, und schüttet in einem gut ziehenden Abzuge nach und nach 10 Pfund chemisch reine 40gradige Salpetersäure zu, wodurch die Masse stark aufschäumt, aufsteigt und rothe Dämpfe ausstösst. Beim jedesmaligen Einschütten der Säure muss mittelst Holzrührers scharf und tüchtig umgerührt werden, damit die Mennige gleichmässig „gebrannt“ wird und Weichselfarbe annimmt, worauf man erkalten lässt.

Auf keinen Fall darf mehr Säure zugesetzt werden, als dass das Ganze sich wie fettiger Formsand oder höchstens wie ein recht steifer Brei anfühlt, da es sonst als „ersäuft“ weggeworfen werden muss.

Wurde zu viel Salpetersäure verwendet, so nehmen die Köpfe der Hölzchen nach Kellner in Folge der feinen krystallinischen Ausscheidung des im Ueberschusse vorhandenen salpetersauren Bleioxydes eine graue Farbe an. Ist aber gar freie Salpetersäure vorhanden, oder wird das frisch bereitete „Gemenge“ noch warm oder heiss in die Phosphorlösung eingebracht, so wird die Zündmasse in Folge der Zersetzung des Gummi oder namentlich des Dextrins und dadurch, dass sich der Phosphor durch die Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydirt, dünnflüssig und zum Tunken unbrauchbar.

---

[1]) Heinzerling, Phosphor und Zündhölzer (Gefahren und Krankheiten der Industrie), S. 355.

[2]) Zündwaarenfabrikation S. 34.

Gewöhnlich ist dieses unreine Bleisuperoxyd (mit Salpetersäure abgebrannte Mennige) für die Zwecke der Zündwaarenfabrikation schon vollkommen geeignet. Will man es aber frei von salpetersaurem Blei haben, so wäscht man es auf einem Spitzbeutel bis zum Verschwinden der Bleireaction im Waschwasser mit siedendem Wasser aus und trocknet das ausgewaschene Superoxyd auf Horden, worauf es noch verrieben wird.

Die zu verwendende Salpetersäure muss frei von Salzsäure und Schwefelsäure sein (vgl. S. 341), weil das mit entstandene Chlorblei oder schwefelsaure Blei den Verbrennungsprocess sehr beeinträchtigen würde.

Um den Gehalt des Bleisuperoxydes an letzterem zu finden, wendet man nach Ebell[1]) folgende Methoden an: 0,5 g Bleisuperoxyd werden in einem Kölbchen mit Wasser übergossen und gut aufgeschlemmt. Alsdann fügt man conc. Salzsäure im grösseren Ueberschusse hinzu und schliesst den Kolben mit einem durchbohrten Gummistopfen, dessen Röhre in einen vorgelegten, mit Jodkaliumlösung gefüllten Varrentrapp'schen Kugelapparat mündet. Hierauf erwärmt man mässig bei gutem Umschwenken. Das Bleisuperoxyd löst sich zu Tetrachlorid ($PbCl_4$), von welchem nur geringe Spuren in die Jodkaliumlösung gelangen. In das in kaltem Wasser gekühlte Kölbchen lässt man nun rückwärts aus der Vorlage die Jodkaliumlösung fliessen. Es scheidet sich Jod ab und lässt sich dieses, nachdem man die Flüssigkeit auf etwa 300 ccm im Becherglase verdünnt hat, mit Natriumthiosulfat direct titriren. Angenommen man habe für 0,5 g 40 ccm $^1/_{10}$ Normal-Thiosulfatlösung verbraucht, so sind 95,6 Proc. PbO_2 vorhanden.

Oder man lässt mit Salpetersäure angesäuertes Wasserstoffsuperoxyd auf das Bleisuperoxyd einwirken, wobei folgende Zersetzung eintritt:

$$H_2O_2 + PbO_2 + 2\,HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2\,H_2O + O_2.$$

Das nicht zersetzte Wasserstoffsuperoxyd wird mit Chamäleon zurückgemessen.

Beispiel. 2 ccm Wasserstoffsuperoxyd brauchten 35,1 ccm $^1/_{10}$-Chamäleon. Sodann wurden 4 ccm Wasserstoffsuperoxyd mit Salpetersäure gut angesäuert, mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt und in der Kälte mit 0,5 g gepulvertem Bleisuperoxyd digerirt. Nachdem alles Bleisuperoxyd sich gelöst hatte, wurde mit 30 ccm $^1/_{10}$ Normal-Chamäleon austitrirt.

4 ccm Wasserstoffsuperoxyd brauchen . .	70,2 ccm	Chamäleon,
4 „ „ mit Bleisuperoxyd behandelt brauchen	30,0 „	„
bleiben für Bleisuperoxyd	40,2 ccm	$^1/_{10}$ Chamäleon,

entsprechend 96,08 Proc. PbO_2.

[1]) Rep. anal. Chem. **1886**, 141.

2. Das salpetersaure Bleioxyd, welches in der Zündwaarenfabrikation öfters als Ersatz des Kalisalpeters oder chlorsauren Kalis angewendet wird, erhält man am einfachsten durch Auskrystallisiren der bei Reindarstellung von Bleisuperoxyd aus mit Salpetersäure abgebrannter Mennige (siehe oben) resultirenden Waschlauge.

3. Braunstein. Die Prüfung desselben siehe S. 440. Zu beachten ist, dass der im Handel vorkommende Braunstein oft mit bedeutenden Mengen von kohlensaurem Kalk, Gangart etc. verunreinigt ist. Es ist desshalb eine Bestimmung des Gehaltes an Mangansuperoxyd dringend geboten, da stark verunreinigter Braunstein auch eine schlecht zündende und brennende Masse liefern muss. Ausserdem muss der Braunstein in Form eines möglichst feinen Pulvers angewendet werden, was überhaupt für alle zur Zündmasse bestimmten Substanzen gilt.

4. Chlorsaures Kali wird nach S. 493 geprüft.

5. Saures chromsaures Kali. Man prüft dasselbe auf einen Gehalt an schwefelsaurem Kali. Das im Handel sich findende gemahlene Salz ist nicht selten mit Chromgelb gefälscht.

Mit einer Lösung von Kaliumbichromat getränkte Papierstreifen glimmen nach dem Trocknen beim Anzünden wie Zunder (auch im heftigsten Winde) fort.

6. Kalisalpeter. Seine Prüfung wurde bereits auf S. 525 besprochen. Er darf unbedingt nur in chemisch reinem Zustande (namentlich absolut frei von Chlornatrium und Chlorkalium) in der Zündwaarenfabrikation angewendet werden, da er durchaus nicht hygroskopisch sein darf.

D. Die Füllstoffe.

Ueber die Prüfung derselben ist so gut wie Nichts zu bemerken. Sehr mit Unrecht ziehen noch manche Zündwaaren-Fabrikanten als Füllstoff die Kreide vor, welche als chemisch activer Körper das Bestreben hat, mit anderen Substanzen der Zündmasse sich umzusetzen, wobei denn oft genug hygroskopische Verbindungen (wie Chlorcalcium, salpetersaurer Kalk etc.) entstehen.

Gute Füllstoffe sind Kieselguhr und Glaspulver, welches als Abfall der Glaspapier-Fabriken am billigsten bezogen wird. Das Glaspulver trägt bei Phosphormassen durch sein hartes, scharfes und nicht wie die Kreide „schmierendes“ Korn zur besseren Entflammung des Köpfchens bei; bei den Sicherheitszündhölzern dient es als Verdickungsmittel und die sonst explosionsartige Verbrennung der Zündmassen mildernder Körper (Kellner).

Neuerdings wird auch Zinkweiss als Füllstoff für Phosphor- und für farbige Sicherheits-Zündmassen angewendet.

E. Bindemittel.

1. Der Leim. Man unterscheidet bekanntlich drei Hauptleimarten Haut-, Knochen- und Fischleim. Ersterer, welcher aus Haut, Sehnen Gerberei-Abfällen, alten Handschuhen, Thierfellen etc. bereitet wird, ist als Bindemittel für Zündmassen den beiden anderen Arten vorzuziehen.

Der Leim muss frei von Säure und von der Klärung herrührendem Alaun sein, weil sonst die Zündmasse gerinnen kann oder im letzteren Falle wenig bindend ist.

Ein guter Leim ist nach Kellner[1]) gelblich bis hellbraun, nicht zu dunkel gefärbt, lässt sich nur schwer und sehnig brechen und zeigt dabei Elasticität, zieht nicht Feuchtigkeit aus der Luft an und bildet in der Regel viereckige Tafeln, die an der einen Fläche die Eindrücke des Netzes, auf dem sie getrocknet sind, zeigen. Der Bruch muss glasartig glänzend sein (ein splitteriger Bruch deutet auf unvollkommen geschmolzene sehnige Theile). In kaltem Wasser darf guter Leim, ohne die Form zu verändern, nur gross aufquellen und selbst nach 48 Stunden noch nicht zerfliessen (reiner Hautleim wird etwas zerfallen). Bei einer Wärme von 48° fängt der aufgequollene Leim an flüssig zu werden und ist bei 50° völlig flüssig. Die Klebkraft des Leimes ist um so grösser, je weniger seine Lösung erhitzt wurde und je besser das dazu verwendete Material war.

Eine praktische, durchaus zuverlässige Leimprobe besteht darin, dass man mit der Zunge den Leim prüft. Schmeckt er salzig oder sauer, so ist er nur zu den allergewöhnlichsten Arbeiten, keinesfalls aber für Zündmassen zu nehmen. Dasselbe gilt auch, wenn er schlecht schmeckt, bei längerem Anhauchen an einer Stelle.

Ebenfalls zuverlässig ist die folgende Probe. Man legt eine genau abgewogene Menge trockenen Leimes 24 Stunden lang in kaltes Wasser, lässt ihn wieder trocken werden und wiegt abermals. Je näher er nun seinem vorigen Gewicht kommt, desto besser ist er und umgekehrt.

Flüssigen Leim erhält man durch Behandeln von 100 Th. Leim mit 140 Th. Wasser und 16 Th. Salpetersäure. Derselbe besitzt noch die Klebkraft des angewendeten Leimes, hat aber die Eigenschaft zu gelatiniren verloren. Flüssige Leime eignen sich indessen nicht gut für Zündmassen.

Die augenblicklichen hohen Gummipreise erzeugen manchen Schwindel auf dem Gebiete der Klebmittel. So führt Jaksch[2]) an, dass ein von ihm untersuchter „gebleichter Büreauleim“ aus — Wasserglas und Zuckersyrup bestand.

---

[1]) Zündwaarenfabrikation S. 51.

[2]) Chem. Z. **1891,** 78.

Die an die Beschaffenheit einer Leimsorte zu stellenden Anforderungen wechseln natürlich mit dem Zwecke, zu welchem der Leim verwendet werden soll. Bald wird vorzugsweise möglichste Geruchlosigkeit des Leimes gewünscht, bald kommt in erster Linie die neutrale Beschaffenheit in Betracht, bald handelt es sich um die Trockenfähigkeit, bald wird endlich vom Käufer das Hauptgewicht auf die Klebkraft einer Leimsorte gelegt. Da nun die Bestimmung der Klebkraft ihre grossen Schwierigkeiten und Unzuträglichkeiten hat, so erschien es Kissling[1]) zweckmässig, eine nicht allzu umständliche Methode der Leimprüfung auszuarbeiten, welche es ermöglicht, auf Grund einer Reihe von leicht auszuführenden Bestimmungen ein Urtheil darüber zu gewinnen, ob eine Leimsorte den vernünftiger Weise an sie zu stellenden Anforderungen genüge, ob sie also etwa als gut, mittelmässig oder schlecht zu bezeichnen sei.

1. Die Wasserbestimmung. Mit Hülfe einer groben Holzraspel wird von den Leimtafeln eine gewisse Menge abgeraspelt und 2—3 g davon auf einer grösseren Uhrschale rasch abgewogen und bei 110—115° C. im Trockenschrank bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Es ist durchaus erforderlich, den Leim in fein geraspeltem Zustande der Trocknung zu unterwerfen, denn aus nur etwas dickeren Stückchen lässt sich sämmtliche Feuchtigkeit bei der bezeichneten Temperatur nicht austreiben und eine höhere anzuwenden erscheint nicht rathsam. Es mag noch bemerkt werden, dass der Wassergehalt des Leimes meistens ein so hoher ist, dass der geraspelte Leim sehr merklich an Gewicht verliert, wenn man ihn einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur im Arbeitsraume stehen lässt.

2. Die Aschenbestimmung. Zur Ermittelung des Aschengehaltes benutzt man zweckmässig die zur Wasserbestimmung verwendete Leimsubstanz. Man verascht im bedeckten Platintiegel und giebt sofort die volle Hitze des Bunsenbrenners. Die Spuren von Mineralbestandtheilen, welche bei diesem abgekürzten Verfahren der Veraschung etwa mit fortgerissen werden sollten, kann man getrost vernachlässigen, da nur sehr beträchtliche Unterschiede im Aschengehalt bei der Leimuntersuchung Berücksichtigung verdienen. Die letzten, ziemlich schwer zu entfernenden Kohletheilchen verbrennt man am bequemsten durch wiederholtes Abkühlenlassen, Befeuchten und Glühen des Tiegelinhaltes.

3. Qualitative Untersuchung der Asche. Die Beschaffenheit der Asche giebt in den meisten Fällen einen zuverlässigen Anhaltspunkt für die Entscheidung der Frage, ob ein Knochenleim oder ein Lederleim vorliegt. Die Asche von Knochenleim schmilzt nämlich in der Hitze des Bunsenbrenners, ihre wässerige Lösung reagirt meistens neutral, und in ihrer salpetersauren Lösung lassen sich Phosphorsäure und Chlor nach-

[1]) Chem. Z. **1887**, 691.

weisen. Wurde sehr stark geglüht, so findet man auf der Unterseite des Tiegeldeckels, eventuell auch am Rande des Tiegels Beschläge von Chloralkalien. Die Asche von Lederleim enthält sehr viel Aetzkalk, sie bleibt daher ungeschmolzen, reagirt stark alkalisch und erweist sich im Allgemeinen als frei von Phosphorsäure und Chlor.

4. Die Bestimmung des Säuregehalts. 30 g Leim werden in einem Rundkolben mit 80 g Wasser übergossen und zum Aufquellen einige Stunden bei Seite gestellt. Man trifft dann eine Anordnung, welche es gestattet, aus der Leimgallerte die flüchtigen Säuren durch einen Wasserdampfstrom abzutreiben, wobei der Kolben zweckmässig in ein Gefäss mit kochendem Wasser gebracht wird, um eine erhebliche Condensation des eingeleiteten Wasserdampfes zu vermeiden. Sobald 200 g Destillat übergegangen sind, unterbricht man die Destillation und ermittelt den Säuregehalt der erhaltenen Flüssigkeit durch Titration. In vielen Fällen enthält das Destillat erhebliche Mengen schwefliger Säure, so dass es geboten erscheint, stets titrirte Alkalilösung vorzulegen.

5. Die Bestimmung der Trockenfähigkeit. Die von flüchtigen Säuren befreite Leimlösung wird durch Wasserzusatz auf ein Gewicht von 150 g gebracht und abermals bei aufgesetztem Steigerohr auf die Temperatur des kochenden Wassers erwärmt. Man pipettirt dann 10 ccm heraus und bringt dieselben in die Mitte eines Uhrglases von ca. 10 cm Durchmesser, so zwar, dass sich ausserhalb der kreisförmigen Gallertscheibe, deren Mittelpunkt mit demjenigen des Uhrglases zusammenfallen muss, kein Leim am Uhrglase befindet. Das Uhrglas muss natürlich vor dem Aufbringen des Leimes in wagerechter Lage aufgestellt werden; man wähle dazu einen möglichst staub- und zugfreien Ort, dessen Temperatur keinen allzugrossen Schwankungen unterworfen ist. Die Veränderungen der Leimgallerte werden nun während der nächsten Tage beobachtet; es findet, je nach der Trockenfähigkeit der betr. Leimsorte, ein schnelleres oder langsameres Eintrocknen der Gallerte vom Rande aus statt, und aus der Grösse der nach einer bestimmten Zeit noch in der Mitte befindlichen weichen Scheibe lässt sich ein ziemlich zuverlässiger Schluss auf die bezeichnete Eigenschaft der betreffenden Leimsorte ziehen. Da der Vorgang des Trocknens durch den Feuchtigkeitsgehalt und die Temperatur der Luft wesentlich beeinflusst wird, und eine Constanterhaltung dieser beiden Factoren sehr umständlich und schwierig sein würde, so erscheint es zweckmässig, stets vergleichende Bestimmungen auszuführen. Es empfiehlt sich also, zwei schon früher untersuchte Leimsorten, und zwar eine von sehr guter und eine zweite von schlechter Trockenfähigkeit, auf die angegebene Weise zu behandeln und neben den zu prüfenden Leimsorten als Vergleichsobjecte aufzustellen. Nach einiger Erfahrung gelingt es leicht, ein ziemlich sicheres Urtheil in der bezeichneten Richtung zu gewinnen.

Lfd. No.	Fabrikant des Leimes	1. Proc. Wassergehalt	2. Proc. Aschengehalt	3. Beschaffenheit der Asche			
				Phosphorsäure-Reaction	Chlor-Reaction	Reaction d. Wasserauszuges	Aeussere Beschaffenheit der Asche
1	K. in L.	15,7	3,05	keine	keine	stark alk.	pulverig
2	K. in L.	—	2,68	keine	Spur	alkalisch	pulverig
3	B. in R.	15,6	1,40	keine	Spur	alkalisch	pulverig
4	B. in R.	18,1	1,40	Spur	keine	alkalisch	pulverig
5	Z. in L.	17,0	2,46	stark	keine	neutral	geschmolzen
6	S. in L.	15,6	1,26	erheblich	erheblich	neutral	geschmolzen
7	S. in L.	14,9	1,43	—	—	neutral	geschmolzen
8	P. in M.	—	2,80	erheblich	erheblich	neutral	geschmolzen
9	P. in M.	—	2,63	erheblich	erheblich	neutral	geschmolzen
10	Z. & S. in N.	16,41	2,66	stark	mässig	neutral	geschmolzen
11	Z. & S. in N.	16,00	1,93	stark	schwach	neutral	geschmolzen
12	Z. & S. in N.	13,24	2,00	sehr stark	schwach	neutral	geschmolzen
13	N. in S.	17,7	5,07	stark	stark	alkalisch	compact, aber ungeschmolzen
14	N. in S.	—	3,04	stark	stark	neutral	geschmolzen
15	Z. & S. in N.	12,28	1,80	stark	keine	neutral	geschmolzen
16	Z. & S. in N.	13,56	2,80	stark	schwach	neutral	geschmolzen

6. Die Bestimmung fremder Stoffe. Um das vorliegende Prüfungsverfahren nicht unnöthiger Weise zu sehr zu compliciren, schlägt Kissling nur eine annähernde quantitative Bestimmung der Gesammtmenge jener Substanzen vor, welche sich bei einer genügenden Verdünnung der Leimgallerte zu Boden setzen. Da eine Abscheidung derselben durch Filtration, selbst nach vorhergegangener Decantation, mühsam und zeitraubend ist, so ermittelt Kissling, da es sich ja nur um vergleichende Bestimmungen handelt, das Volumen des Bodensatzes annähernd. Die sub 5 erwähnte Leimlösung (d. h. also 150 g = 10 ccm) wird mit heissem Wasser verdünnt, nach dem Erkalten in einen 1000 ccm fassenden, mit Cubikcentimeter-Theilung versehenen Cylinder gebracht und nach dem Auffüllen bis zur Marke und Durchmischen zum Absetzen bei Seite gestellt. Das Volumen, welches der Bodensatz nach 24stündigem Absitzen einnimmt, giebt einen Maassstab ab für die Menge der im Leim enthaltenen wasserunlöslichen „fremden Stoffe“. Dieselbe ist meistens sehr gering, bei manchen Leimsorten jedoch nicht unbedeutend. Diese Stoffe setzen die Klebkraft des Leimes jedenfalls herab, wenn sie, wie K. es in mehreren Fällen fand, zum grösseren Theile aus organischer Substanz bestehen.

7. Die Bestimmung des Geruchs. Der Geruch des Leimes ist je nach der Qualität ausserordentlich verschieden. Den geringsten und am

4. Gehalt an flüchtig. Säure	5. Trocken-fähigkeit	6. Gehalt an wasser-unlösl. fremd. Stoffen	7. Geruch		8. Bemerkungen
			der kalten Tafel	der heissen Gallerte	
0,0	sehr gut	Spur	sehr gut	sehr gut	Verkauft als Lederleim
0,0	sehr gut	Spur	sehr gut	sehr gut	do.
0,022	sehr gut	Spur	sehr gut	sehr gut	do.
0,015	sehr gut	3	gut	gut	do.
0,110	schlecht	40,5	schlecht	mittelmässig	Knochenleim
0,331	gut	—	mittelmässig	mittelmässig	do.
0,262	mittelmässig	—	mittelmässig	mittelmässig	do.
0,487	schlecht	6	sehr schlecht	sehr schlecht	do.
0,172	gut	Spur	mittelmässig	schlecht	do.
0,038	mittelmässig	Spur	sehr gut	sehr gut	do.
—	—	—	—	—	do.
0,068	sehr schlecht	15	gut	ziemlich gut	do.
0,082	schlecht	20	mässig	schlecht	do.
0,0	mittelmässig	—	sehr gut	gut	do.
0,056	schlecht	Spur	gut	schlecht	do.
0,113	gut	20	gut	gut	do.

wenigsten unangenehmen Geruch haben im Allgemeinen die Lederleime. Bei manchen Leimsorten ist der Geruch der kalten Leimtafel sehr gering, während die heisse Gallerte überaus widerlich riecht. In solchem Falle besitzt dann auch der aufgestrichene Leim nach dem Trocknen einen weit unangenehmeren Geruch als die kalte Tafel. Kissling hat daher in allgemeinen Ausdrücken die Stärke des Geruches angegeben, welchen einerseits die kalte Leimtafel und andererseits die heisse Gallerte besitzt. Selbstverständlich ist auch hier eine sichere Schätzung erst nach Ausführung einer grösseren Reihe von Leimuntersuchungen möglich.

In der vorstehenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt, welche von Kissling bei Prüfung einer Anzahl der verschiedenartigsten Leimsorten nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhalten wurden. Die Procentzahlen der ersten und zweiten Columnen beziehen sich auf frische Leimsubstanz. Die gefundenen Säuremengen (Columne 4) sind der Einfachheit wegen als Schwefligsäure in Rechnung gestellt, die betr. Zahlen beziehen sich ebenfalls auf 100 Theile frischer Leimsubstanz. Die Trockenfähigkeit (Columne 5) ist nur in allgemeinen Ausdrücken angegeben; hier einen Zahlenausdruck anzuführen, welcher sich beispielsweise auf die Grösse der nach einer gewissen Zeitdauer des Trocknens noch im gallertartigen Zustande befindlichen Leimscheibe beziehen könnte, erschien K.

nicht rathsam. Die wenigen Zahlen der Columne 6 endlich (Gehalt an fremden Stoffen) bedeuten Cubikcentimeter pro 100 g frischer Leimsubstanz.

Zu den Daten der vorstehenden Tabelle mag Folgendes bemerkt werden: Aus Columne 1 ist zunächst ersichtlich, dass der Wassergehalt des Leimes viel höher ist, als im Allgemeinen angenommen wird. In dem Post'schen Werke „chemisch-technische Analyse" wird der mittlere Wassergehalt des Leimes zu 5 bis 6 Proc. angegeben; bei den obigen 16 Leimsorten verschiedenster Qualität und Herkunft beträgt derselbe dagegen in minimo 12, in maximo 18 Proc. Der Aschengehalt liegt meistens zwischen den Grenzwerthen 1,5 und 3 Proc.; nur in einem Falle (No. 13) wurden über 5 Proc. Asche gefunden. Aus der Columne 3 ist ersichtlich, dass die Frage, ob ein Lederleim oder Knochenleim vorliege, sich aus dem Verhalten der Asche mit hinlänglicher Sicherheit beantworten lässt. Besitzt die Asche nach heftigem Glühen noch pulverige Beschaffenheit, und erweist sie sich gleichzeitig frei von Phosphorsäure, so hat man es ohne Frage mit Lederleim zu thun. Welchen Werth die Zahlen der Columne 4 für die Beurtheilung einer Leimsorte besitzen, darüber werden die Ansichten sehr verschieden sein. Uebrigens dürfte ein so starker Gehalt an flüchtiger (schwefliger) Säure, wie ihn die Leimsorten No. 6, 7, 8 und 9 zeigen, bei manchen Anwendungen des Leimes doch störend wirken. Aus den Daten der Columnen 5 und 6 kann man allenfalls entnehmen, dass die Trockenfähigkeit des Leimes durch einen grösseren Gehalt an unlöslichen (organischen) fremden Stoffen wesentlich beeinträchtigt wird; bei einer Leimsorte (No. 16) trifft dies allerdings nicht zu.

Bezüglich der oben unbeantwortet gelassenen Fragen nach dem Werthe des im Vorstehenden beschriebenen Prüfungsverfahrens bemerkt Kissling, dass sich im Allgemeinen eine zufriedenstellende Uebereinstimmung zwischen den Erfahrungen der Praxis und den Ergebnissen seiner Untersuchungen gezeigt hat. Sollte mehrfach nach dieser Methode gearbeitet werden, so wird man ohne Zweifel noch manche Verbesserungen resp. Vereinfachungen an derselben anbringen und so mit der Zeit zu einem genügend durchgebildeten Verfahren der Leimprüfung gelangen.

In einer späteren Abhandlung betont Kissling[1]), dass wohl alle Apparate zur Bestimmung der Klebkraft von Leimsorten[2]) der ersten an ein Prüfungsverfahren zu stellenden Anforderung, dass es nämlich unter gleichen Versuchsbedingungen auch annähernd übereinstimmende Resultate liefere, nicht entsprechen dürften. Diese Erfahrung machte er wenigstens mit seinem eigenen für diesen Zweck angegebenen Apparate (l. c.) und zieht desshalb die Bestimmung der Trockenfähigkeit des Leimes vor.

[1]) Chem. Z. **1889**, 1667.

[2]) Einen solchen Apparat hat beispielsweise Horn (Z. chem. Ind. **1887**, 297) beschrieben.

Auf die Prüfung des Leimes nach Williams[1]) sei hier nur verwiesen. Dieses — wohl kaum für die Praxis befriedigende Resultate gebende — Verfahren ist eine Modification der Löwenthal'schen Methode (Bd. II dieses Werkes S. 518), wobei man den Procentgehalt an Gerbsäure ermittelt, welche durch die betreffende Probe Leim gefällt wird.

2. Dextrin. Wird gewöhnlich durch Rösten von Kartoffelstärke bei einer Temperatur von höchstens 200—210° oder auch durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Stärkemehl dargestellt. Dextrin letzterer Herkunft ist in der Regel heller als das durch Rösten erzeugte.

Schädlich für die Zündmasse ist ein Gehalt des Dextrins an Maltose, welche sich schon durch den süssen Geschmack erkennen lässt. Dieselbe macht die Zündmasse hygroskopisch und führt eine allmähliche Oxydation ihres Phosphorgehaltes, d. h. ein Unwirksamwerden der Zündhölzchen herbei.

Gutes Dextrin darf nach Kellner (l. c.) nicht hygroskopisch, sondern soll trocken, geruchlos, schwach fade schmeckend, leicht zerreiblich, dem arabischen Gummi ähnlich, von 1,5 specifischem Gewicht und in einem gleichen Gewichte Wasser völlig löslich, in Weingeist unlöslich sein. Es muss mit Wasser eine farblose, völlig klare, weder sauer noch alkalisch reagirende Lösung geben, welche mit Jodlösung sich nicht blau oder violett färben, nicht durch Kalkwasser getrübt werden, durch Gerbsäure und Barytwasser nicht gefällt werden (lösliches Stärkemehl) und mit Bleiessig keinen Niederschlag geben darf. Beim Erhitzen auf Platinblech muss es ohne Rückstand verbrennen.

Eine blaue oder violette Färbung durch Jod zeigt unverändertes oder lösliches Stärkemehl, oxalsaures Ammoniak Kalk, Kalkwasser Oxalsäure, Bleiessig Gummi arabicum oder Pflanzenschleim an.

Ueber die Untersuchung der Handelsdextrine hat Hanofsky[2]) eine Abhandlung veröffentlicht. Nach ihm sind die bisher für die Analyse von Handelsdextrinen vorgeschlagenen Methoden theils unrichtig, theils zu schwerfällig. Er empfiehlt folgendes Verfahren.

Bestimmung des in kaltem Wasser löslichen Antheiles. Man schüttelt 25 g Substanz in einem 500 ccm-Kolben mit kaltem Wasser aus, füllt zur Marke auf, lässt absetzen, filtrirt durch ein Faltenfilter und bestimmt in der Flüssigkeit Maltose, Dextrin und die Acidität. Die Bestimmung der Maltose erfolgt am besten gewichtsanalytisch mit Fehling'scher Lösung. Die Kochdauer beträgt 4 Minuten. Man arbeitet mit vierfacher Verdünnung (10 ccm Fehling'sche Lösung und 40 ccm Wasser). Durch eine Vorprobe wird bestimmt, wie viel von der Lösung zur Re-

[1]) Industries **1887**, 204.

[2]) Mitth. des K. K. technolog. Gewerbemuseums in Wien **1889**, 56; Chem. Z. Rep. **1890**, 148.

duction von 10 ccm Fehling'scher Lösung nothwendig ist, sodann nimmt man bei einer zweiten Bestimmung nur 1—2 ccm weniger und verdünnt mit so viel Wasser, dass das Gesammtvolumen 57—58 ccm beträgt. 113 Th. Kupfer entsprechen 100 Th. wasserfreier Maltose; hiernach ergeben sich bei vierfacher Verdünnung für 113 Th. Kupfer 91,3 Th. Maltose, oder für 1 Th. Kupfer 0,808 Th. Maltose, woraus sich für 100 g Substanz M g Maltose berechnet. — Zur Bestimmung des Dextrins verdünnt man 50 ccm der Lösung (oder 100 ccm, wenn die Menge des Unlöslichen gross ist) auf 200 ccm und hält mit 15 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,125 zwei Stunden lang unter Rückfluss in gelindem Sieden. Sodann neutralisirt man in einem 300 oder 500 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf und bestimmt die Dextrose mit Fehling'scher Lösung. Beträgt die Menge der ermittelten Dextrose für 100 g Substanz D g, so berechnet sich der Dextringehalt, da 20 Th. Dextrose 19 Th. Maltose entsprechen, zu 0,9 (D—1,05 M). — Die Acidität bestimmt man durch Titriren von 50 ccm der Lösung mit $\frac{n}{10}$ Kalilauge und Phenolphtaleïn. Diese Bestimmungen sind mit einem Fehler behaftet, wenn man das Volumen des Rückstandes im Kolben vernachlässigt, was indess in den meisten Fällen geschehen kann. Ist aber die Menge des Unlöslichen sehr gross, so bringt man zweckmässig eine Correctur an. Nimmt man das spec. Gewicht der rückständigen Stärke zu 1,6 an, so ergiebt sich das von 500 ccm in Abzug zu bringende Flüssigkeitsvolum zu $v = \frac{p}{1,6}$, wenn p die Menge der Stärke in 25 g Substanz ist. Bei 40 Proc. Stärke beträgt dieses Volumen nur 6,2 ccm.

Bestimmung des in kaltem Wasser unlöslichen Rückstandes. Derselbe besteht fast ausschliesslich aus Stärke. 2,5—3 g Substanz werden mit 200 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,125 zwei Stunden lang in gelindem Sieden erhalten, wobei Stärke, Dextrin und Maltose in Dextrose übergehen. Letztere bestimmt man, nachdem neutralisirt und auf 300 oder 500 ccm aufgefüllt ist, mit Fehling'scher Lösung. Beträgt die Dextrose für 100 g Substanz D_1 g, so berechnet sich hieraus die Stärke in Proc. zu 0,9 (D_1—D).

Ist der Wassergehalt durch Trocknen bei 110° C. zu W Proc. und der Aschengehalt zu A Proc. ermittelt worden, so rechnet man die Menge „sonstiger organischer Stoffe" zu

$$100 - (\text{Maltose} + \text{Dextrin} + \text{Stärke} + W + A).$$

Verf. fand nach vorstehendem Verfahren in mehreren Dextrinen

	Maltose	Dextrin	Stärke	Wasser	Asche	sonstige organ. Substanzen	Acidität
I	4,25	47,78	35,55	10,11	0,27	2,04	40,0 ccm $\frac{n}{10}$-Kalilauge
II	10,90	36,75	43,20	7,02	0,39	1,74	26,6 - -
III	3,75	29,46	58,00	6,85	0,60	1,34	25,3 - -

3. Gummi[1]). In der Zündwaarenfabrikation werden drei Sorten verwendet: das arabische, Senegal- und Tragantgummi.

a) Das arabische Gummi bildet unregelmässige, linsen- bis wallnussgrosse, durchsichtige, glänzende und spröde Stücke von weisser, weingelber bis brauner Farbe, die innen meist von Rissen durchzogen sind, und solche auch an ihrer Oberfläche zeigen, wesshalb sie leicht zu zerbrechen und zu pulvern sind. Sie werden an der Luft nicht feucht, zeigen einen muscheligen, glänzenden Bruch und geben mit kaltem Wasser eine fast klare, dickschleimige, schwerflüssige, etwas fadenziehende, aber weder zähe, noch gallertartige, schwach opalisirende Lösung, welche schwach sauer reagirt und sehr klebend ist. Der Geschmack des arabischen Gummi, der beim Zerkauen zerspringt und sich im Munde leicht auflöst, ist fade und schleimig.

Es ist seines hohen Preises wegen vielen Fälschungen, meist durch unlösliches Kirschharz, Dextrin u. s. w. ausgesetzt und, um zu einzelnen Zwecken werthvoller zu erscheinen, mit schwefliger Säure gebleicht, wodurch es, weil es davon Schwefelsäure zurückhält, für die Zündmasse unbrauchbar wird. — Besonders seitdem sich die Exportverhältnisse aus dem Sudan so ungünstig gestaltet haben, wird das arabische Gummi mit Senegalgummi verfälscht, ja es wird dieses letztere nach Liebermann[2]) sehr oft geradezu für arabisches verkauft[3]).

b) Das Senegalgummi bildet grössere, durchsichtigere, runde Stücke, zeigt seltener Risse, die dasselbe bis in sein Inneres zerklüften, als wie das arabische und hat im Innern häufig thränenartige grosse Lufthöhlen; es ist aussen rauh und wenig glänzend, fast weiss bis röthlich gelb und auf dem Bruche grossmuschelig und einen starken Glanz zeigend.

Nach Liebermann[4]) bildet das Senegalgummi entweder farblose, schwach gelbliche oder an der Oberfläche auch weissliche Stücke, vom Aussehen geätzten Glases, die jedoch in ihrem Innern glänzend und durchsichtig sind. Die Stücke sind gewöhnlich länglich, gerade oder gewunden, cylindrisch, wurmförmig geringelt. Man findet jedoch auch rundliche, verschieden grosse Stücke, welche aussehen, als wenn sich auf einem grösseren Tropfen nach dessen Erstarren ringsherum kleinere gelagert hätten. Sie sind also gewissermaassen maulbeerförmig.

Ist das zu untersuchende Gummi nicht künstlich zerkleinert (zerstossen), so genügt schon die Beobachtung dieser angegebenen äusseren Eigenschaften, um arabisches und Senegalgummi von einander zu unter-

[1]) Nach Kellner's Zündwaarenfabrikation.

[2]) Chem. Z. **1890,** 665.

[3]) Eine leichte Unterscheidung beider (Ermittelung der Jodzahl etc.) findet sich in dem späteren Abschnitte „Harze" angegeben.

[4]) l. c.

scheiden. Auch die Anwesenheit anderer einheimischer Gummiarten erkennt man nach Liebermann in diesem Falle an ihren, von den obigen abweichenden Formen.

Ausser durch sein äusseres Ansehen lässt sich Senegalgummi vom eigentlichen arabischen Gummi dadurch unterscheiden, dass es an der Luft allmählich feucht[1]), durch salpetersaures Quecksilberoxydul nur schwach getrübt und durch Borax sehr stark verdickt wird.

Es ist schwerer in Wasser löslich und ist dessen Lösung dabei mehr schleimig und gallertartig und gerinnt leicht mit einer Reihe chemischer Präparate, wesshalb eine damit bereitete Zündmasse unter Umständen wenig Bindekraft besitzt.

c) Tragantgummi kommt in vielen Sorten im Handel vor. Es ist geruch- und geschmacklos, durchscheinend, hornartig und zähe, so dass es sich nur schwer pulvern lässt. Nur ein geringer Theil löst sich wirklich in Wasser, sondern es quillt grösstentheils darin zu einem nicht klebrigen, aber dennoch sehr leimend wirkenden Schleim auf, der sich in der hinreichenden Menge Wasser vertheilen lässt. Es wird den Zünd-, zumal den Sicherheits-Zündmassen hauptsächlich desswegen in kleinen Mengen zugesetzt, um erstens die schwereren Theile derselben mehr in der Schwebe zu erhalten und zweitens, damit es den Leim- oder Gummimassen nach dem Trocknen mehr Härte und dadurch mehr Widerstandsfähigkeit gegen klimatische Einflüsse verleiht; und ausserdem noch, weil man die Leimmassen ohne einen kleinen Zusatz von Tragantgummi warm vertunken müsste.

Es ist zu empfehlen, das Tragantgummi scharf zu trocknen, wodurch es spröder wird und sich leichter pulverisiren lässt, und es dann grob (wie Suppengerste) mahlen zu lassen. Es löst sich dann leichter, resp. quillt gleichmässiger und schneller auf und giebt infolgedessen mehr aus.

Nach Reuter[2]) ist die Angabe des Arzneibuches, „mit 50 Th. Wasser giebt gepulverter Traganth einen trüben Schleim, der durch Natronlauge gelb gefärbt wird", dahin zu präcisiren, dass diese Gelbfärbung erst dann

---

[1]) Nach Liebermann und Kramsky (Chem. Z. **1890,** 665) ist die Behauptung, dass Senegalgummi hygroskopischer wäre als arabisches, unrichtig. Es wurde der Wassergehalt beider Gummisorten bei 105° bestimmt und die so getrockneten Substanzen nach 24stündigem Stehen in feuchter Luft wieder gewogen. Es erwies sich hierbei das arabische Gummi um ein geringes noch hygroskopischer als das andere. Gefunden:

	Senegalgummi	Arabisches Gummi
Wasser	13,39 Proc.	14,56 Proc.
In 24 Stunden wieder aufgenommenes Wasser der getrockneten Probe .	6,15 -	6,34 -

[2]) Apoth. Z. **1890,** 628.

eintritt, wenn die Mischung kurze Zeit im Wasserbade erwärmt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur bleiben sowohl gepulverter Tragant, als der daraus bereitete Schleim, auf Zusatz von Natronlauge stundenlang vollkommen farblos.

Ein billiges Ersatzmittel für Tragantgummi wurde von dem Wiener Chemiker Carl Boschan gefunden. Es ist dies ein Gemenge von 20 Th. Stärke, 6 Th. Leim und 2 Th. Glycerin in Wasser gesotten, welches in seiner Leistung dem Tragant vollkommen gleichsteht.

Anhang: I. Unterscheidende gleichzeitige Prüfung auf arabisches Gummi, Senegalgummi und Dextrin.

Liebermann[1]) hat hierfür folgenden Gang angegeben.

1. Aeussere Prüfung des nicht künstlich zerkleinerten arabischen Gummis
2. Aeussere Prüfung des Senegalgummis

} siehe oben.

3. In Wasser sind beide Gummiarten vollkommen löslich, es bleiben nur kleine Holzpartikelchen zurück, welche bei arabischem Gummi gewöhnlich röthlich, bei Senegalgummi schwärzlich gefärbt sind, wie sein Assistent Kramsky bemerkt hat. Diese Holzpartikelchen finden sich auch in den sehr reinen Gummisorten. Andere Gummiarten, z. B. Kirschgummi, lösen sich nur theilweise in Wasser. Es bleibt eine gequollene Masse zurück, welche sich nur bei anhaltendem Kochen oder sehr lange fortgesetzter Digestion löst.

4. Die wässerige Lösung beider Gummiarten giebt mit Kalilauge und einigen Tropfen einer Kupfervitriollösung bläulichen Niederschlag, doch ist dieser beim arabischen Gummi viel beträchtlicher, ballt sich zusammen und steigt an die Oberfläche der in der Eprouvette befindlichen Flüssigkeit, während der Niederschlag mit Senegalgummi schwächer, kleinflockiger ist und in der Flüssigkeit mehr gleichmässig vertheilt bleibt.

Beim Erwärmen lösen sich diese Niederschläge nur ganz wenig. Reduction findet auch bei starkem Erhitzen (Kochen) nicht statt.

5. Dextrinlösungen geben mit Kali und Kupfervitriol auch bläuliche Niederschläge, welche sich beim Schütteln und in der Kälte nicht, beim Erwärmen aber vollkommen lösen, so dass dunkelblaue, klare Flüssigkeiten entstehen. Beim Kochen findet nach einiger Zeit vollständige Reduction des Kupferoxydes statt.

6. Mit verdünnter Kalilauge in einer Eprouvette längere Zeit erhitzt, werden Lösungen von arabischem Gummi und Dextrin bernsteingelb, diejenigen von Senegalgummi färben sich kaum oder doch nur schwach gelblich.

[1]) Chem. Z. **1890**, 665.

7. Gemenge von Gummi arabicum und Gummi Senegal verhalten sich gegen Kalilauge und Kupfervitriollösung wie Senegalgummi allein, beim Kochen mit Kalilauge (ohne Kupfervitriol) jedoch wie Gummi arabicum-Lösung, d. h. die Flüssigkeit wird bernsteingelb.

8. Lösungen von Gemengen, bestehend aus Gummi arabicum und Dextrin, verhalten sich gegen Kali und Kupfervitriol, das Aussehen des bläulichen Niederschlages betreffend, wie Gummi arabicum-Lösungen. Beim längeren Kochen findet jedoch, wenn die Dextrinmenge nicht zu gering war, Reduction statt, wie auch in Gemengen von Senegalgummi und Dextrin.

9. Bei zu geringen Mengen von Dextrin kann die Reduction ausbleiben. In solchen Fällen muss der durch Kali und Kupfervitriol entstandene Niederschlag nach vorhergegangenem mässigen Erwärmen der Flüssigkeit abfiltrirt werden. Das nun von Gummi befreite, aber immer etwas milchig trübe Filtrat wird gekocht. Deutliche Ausscheidung von rothem Kupferoxydul (oder gelbem Hydrat) zeigt Dextrin an.

10. In gleicher Weise muss die Trennung vorgenommen werden, wenn es sich um Gemenge beider Gummiarten mit Dextrin handelt. Der Kupferniederschlag, welcher die Gummisäuren enthält, wird mit destillirtem Wasser ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure gelöst und diese Lösung mit einem grossen Ueberschusse von Alkohol gefällt. Man lässt $^1/_2$—1 Tag absitzen, giesst die Flüssigkeit ab, wäscht die am Boden des Gefässes befindliche, durchscheinende Gummischeibe mit Alkohol, lässt die zurückbleibenden kleinen Alkoholmengen verdunsten, oder löst gleich in heissem Wasser und prüft nun diese wässerige Lösung auf arabisches resp. Senegalgummi nach Punkt 4, 6 und 7.

Die Untersuchung von arabischem Gummi kann also nach folgendem Schema vorgenommen werden.

A. Aussehen des Gummi nach Punkt 1 und 2, wenn die Substanz nicht zerstossen ist.

B. Lösung der pulverisirten Substanz in lauwarmem Wasser. Beobachtungen nach Punkt 3. Löst sich die Substanz nur theilweise, unter Zurücklassung einer gequollenen gallertigen Masse, so hat man es mit Kirschgummi oder dergl. („Gummi nostras“) oder einem Gemenge zu thun, welches solches enthält. Hat sich die Substanz bis auf eine Trübung und einige Holzpartikelchen gelöst, so wendet man sich zu

C. Man versetzt die wässerige Lösung mit überschüssiger Kalilauge und etwas Kupfervitriollösung, erwärmt schwach und filtrirt.

a) Filtrat, welches Dextrin enthalten kann, wird nach Punkt 9 geprüft.

b) Niederschlag wird nach Punkt 10 behandelt. Wird die wässerige Lösung der nach der dort angegebenen Methode dargestellten Gummisäuren mit einem Ueberschusse von Kalilauge und etwas Kupfer-

vitriol versetzt, so entsteht entweder ein Niederschlag, welcher sich zusammenballt und in die Höhe steigt, oder einer, welcher mehr gleichmässig in der Flüssigkeit vertheilt bleibt.

Niederschlag zusammengeballt.	Niederschlag ballt sich nicht.
Arabisches Gummi.	Senegalgummi oder Gemenge von Senegal- und arabischem Gummi.
(Die wässerige Lösung wird beim Kochen mit Kalilauge bernsteingelb.)	Man kocht die wässerige Lösung mit Kalilauge.
	Bernsteingelbe Farbe / Färbt sich nicht oder nur schwach gelblich.
	Gemenge von arabischem und Senegalgummi. / Senegalgummi.

II. Nachweis von Ersatz-Gummis[1]).

Seit den bekannten wirren Verhältnissen im Sudan und anderen Ländern Inner-Afrikas kommen gute, klebkräftige Gummisorten nur spärlich und zu hohen Preisen auf den Markt. Die Folge davon ist eine wilde Jagd nach Ersatzmitteln, welche uns in den letzten Jahren aus Süd-Amerika, Australien etc. in grossen Mengen bescheert wurden. Einige dieser Ersatzgummis erwiesen sich für gewisse technische Zwecke als brauchbar; sie waren gut löslich, standen jedoch sämmtlich an Klebfähigkeit dem echten Gummi arabicum nach. Ganz anders verhält es sich mit einzelnen Sorten, welche zwar ein sehr verlockendes Aeussere zeigen, die jedoch, selbst in heissem Wasser, nur aufquellen und vollständig unlöslich sind. Es wurde bereits in der „Chemiker-Zeitung“ darauf hingewiesen[2]), dass ein derartiges Gummi durch Kochen unter hohem Druck löslich gemacht werden kann. Das ist wohl richtig, aber abgesehen davon, dass nur in den wenigsten Fabriken geeignete Kochapparate zur Verfügung stehen, muss doch bemerkt werden, dass derartig gelöstes Gummi nur eine ganz minimale Klebkraft besitzt, welche nicht einmal die des Stärkekleisters erreicht. Es bliebe daher nur die Verwendung als Verdickungsmittel, doch ist auch in diesem Falle Stärke und Tragant bei Weitem vorzuziehen.

So lange derartiges Gummi unvermischt in den Handel kam, konnte wohl nur der Unerfahrene getäuscht werden. In neuester Zeit wird jedoch dieses Gummi in ein grobes Pulver verwandelt, mit dem gleichen Theile

[1]) Aus der Abhandlung „moderner Gummischwindel“ von Jaksch (Z. angew. Ch. **1891,** 78).

[2]) Chem. Z. **1887,** 1566; Chem. Z. Rep. **1888,** 203.

Gummi Gheziri gemischt und von Geschäftsreisenden als Gummi in granulis — natürlich als „Gelegenheitskauf“ angeboten. Eine einfache Lösungsprobe ergiebt ein günstiges Resultat, da die aufgequollenen, gallertartigen Theilchen des falschen Gummis in der Lösung suspendirt und vollkommen unsichtbar bleiben. Eine event. nachträgliche Reclamation bleibt natürlich unberücksichtigt, da die Sendung laut Muster erfolgt ist. Viele Firmen wurden bereits auf diese Weise geschädigt. Um eine derartige Fälschung sicher zu erkennen, sei folgendes einfache Verfahren empfohlen.

Man übergiesse das verdächtige Gummi mit der 10 fachen Menge heissen Wassers und lasse unter öfterem Umrühren 3—4 Stunden stehen. Nach dem Absetzen der unlöslichen Bestandtheile wird die Hälfte der Flüssigkeit abgegossen, durch das gleiche Quantum kalten Wassers ersetzt und wieder gut umgerührt. Diese Procedur wird binnen einer Stunde noch zweimal wiederholt. Die letzte Mischung scheidet sich schon nach kurzem Stehen in zwei Theile, von welchen der obere aus Wasser besteht, während der untere von gallertartiger, stark lichtbrechender Beschaffenheit ist. Auf diese Weise lässt sich noch ein Zusatz von 5 Proc. genau erkennen.

Handelsdünger.

Von

Dr. T. E. Scheele,

Fabrikdirector der Anglo-Continentale (vorm. Ohlendorff'sche) Guano-Werke. Agentur Emmerich a./R.

I. Probenahme.

Für die Entnahme von Proben in der Fabrik, welche entweder der Betriebscontrole dienen, oder als Durchschnittsmuster verkaufter Waaren gelten sollen, bedarf es keiner Instruction für den leitenden Chemiker. Anders jedoch, wenn die Bemusterung von dem Empfänger des Handelsdüngers zu geschehen hat. Um hier den immer wiederkehrenden Analysendifferenzen vorzubeugen, sind von der Düngerabtheilung der deutschen landwirthschaftlichen Gesellschaft die folgenden Beschlüsse festgesetzt und seit dem 1. Januar 1891 in Kraft:

Die Probenahme hat von dem Empfänger oder dessen Beauftragten an der Bahnstation oder innerhalb zweier Tage nach Eintreffen am Empfangsort, entweder im Beisein eines Vertreters des Lieferanten oder unter Mitwirkung einer unparteiischen, mit diesen Bedingungen bekannt zu machenden Persönlichkeit, nach folgendem Verfahren zu geschehen.

Von jedem Quantum unter 200 Ctr. (10 000 kg) sind aus dem Innern eines jeden auf dem Transport nicht beschädigten fünften, bei 200 Ctr. (10 000 kg) und darüber aus jedem zehnten Sack Muster zu nehmen. Die so gewonnenen Muster jeder Partie sind auf trockener reiner Unterlage innig mit einander zu mischen und aus dieser Mischung drei gleiche Durchschnittsmuster von je etwa $^1/_2$ kg zu bilden, diese in Glas- und Thongefässe zu verpacken, luftdicht zu verschliessen, gemeinschaftlich zu versiegeln und mit Inhaltsangabe zu versehen. Es ist ein Probenahmeattest, in welchem Fabrikant, Marke, Sackzahl, Gewicht und Gehaltsgarantie angegeben, auszufertigen und gemeinschaftlich zu unterschreiben. In Streitfällen haben nur solche Proben Giltigkeit, bei welchen die Aufnahme dieses Attestes erfolgte.

II. Die Vorbereitung der Proben im Laboratorium[1]).

1. Trockene Proben von Phosphaten oder sonstigen künstlichen Düngemitteln dürfen gesiebt und dann gemischt werden.

2. Bei feuchten Düngemitteln, bei welchen dieses nicht zu erreichen ist, hat sich die Vorbereitung auf eine sorgfältige Durchmischung zu beschränken.

3. Bei Ankunft der Proben ist das Gewicht derselben zu bestimmen. Die eine Hälfte der Probe wird zur Analyse vorbereitet, die andere bis zur Höhe von 1 kg in unvorbereitetem Zustande in dicht schliessenden Gläsern in einem kühlen Raume ein Vierteljahr, vom Tage der Absendung des Untersuchungsergebnisses gerechnet, aufbewahrt, so weit nicht durch besondere Verträge mit den Lieferanten der betreffenden Düngemittel oder sonstige Bestimmungen etwas anderes festgesetzt ist.

4. Bei Rohphosphaten und Knochenkohle soll zum Nachweis der Identität der Wassergehalt bei 105 bis 110° bestimmt werden. Bei Proben, welche während des Trocknens Ammoniak in irgend welcher Form verlieren können, ist dieses ausserdem zu bestimmen.

5. Es ist dahin zu wirken, dass, soweit es sich um die Feststellung des Gehalts bei der Controle handelt, den untersuchenden Chemikern nur sorgfältig entnommene, in dicht schliessende Glasgefässe verpackte Durchschnittsmuster von wenigstens 250 bis 500 g übersendet werden.

6. Das Gewicht der eingesendeten Proben ist in den Untersuchungsattesten anzugeben.

7. Bei Substanzen, welche beim Pulvern ihren Wassergehalt ändern, muss sowohl in der feinen, wie in der groben Substanz der Wassergehalt bestimmt und das Resultat der Analyse auf den Wassergehalt der ursprünglichen groben Substanz umgerechnet werden.

III. Allgemeine Untersuchungsmethoden der Handelsdünger.

1. Die Stickstoffbestimmung.

a) Methode Will-Varrentrapp-Péligot. Dieselbe ist überall da zulässig, wo der Stickstoff nur in Form von Ammoniak- und organischen Verbindungen vorhanden ist. Enthält die Substanz ungefähr $^1/_2$ Proc. Stickstoff in Form von Salpetersäure, so sind besondere Vorsichtsmaassregeln nothwendig; bei höherem Gehalte an Salpetersäure verliert die Methode an Genauigkeit.

---

[1]) Vereinbarungen der Versuchsstationen und Düngerfabrikanten, verhandelt in Bremen den 18. September 1890.

Ausführung. Ein 35 cm langes, 12 mm weites, an einem Ende in eine schief aufwärts gebogene Spitze ausgezogenes Rohr, von schwer schmelzbarem Glase, wird etwa 4 cm weit mit feinkörnigem Natronkalk (Aetzkalk mit Natronlauge gelöscht) beschickt. Hierauf wird in einem Porzellanmörser die Substanz mit Natronkalk innig, unter Vermeidung starken Druckes, gemischt und diese Mischung ebenfalls in das Rohr gebracht. Der Mörser und aufgesetzte Trichter werden nun mit Natronkalk sorgfältig nachgespült und endlich noch eine Schicht Natronkalk so weit vorgelegt, dass noch ein freier Raum von etwa 4 cm Röhrenlänge übrig bleibt. Die Schicht reinen Natronkalkes soll wenigstens 10 cm betragen.

Das Eintragen der Substanz in das Rohr muss so geschehen, dass bei etwaigem Gehalt derselben an Ammoniakverbindungen kein Ammoniakverlust eintreten kann. Um dem vorzubeugen, mischt man entweder die Substanz im Rohre mit Natronkalk mit Hülfe eines korkzieherartig gewundenen Kupferdrahtes, oder man mischt die Substanz im Mörser mit etwa dem gleichen Gewicht bei 110° entwässerter Oxalsäure oder Zucker und trägt dies Gemisch in kleinen Portionen schichtenweise mit Natronkalk in's Rohr ein. Das Ganze wird durch einen Pfropfen aus reinem geglühten Asbest locker verschlossen und nun das Rohr zur Bildung eines Canals gelinde aufgeklopft. Den Verschluss der Röhre bildet ein luftdicht schliessender Gummistopfen, welcher in seiner Durchbohrung den Will-Varrentrapp'schen Kugelapparat, oder den Péligot'schen Apparat als Vorlage trägt. Auch die Volhard'sche Vorlage, eine Combination des Will'schen Apparates mit dem Erlenmeyer'schen Kölbchen ist sehr empfehlenswerth[1]), ebenso die von Arnold[2]).

Die Röhre wird jetzt in den Verbrennungsofen gelegt, zunächst der vordere Theil, der mit reinem Natronkalk, beschickt wurde, erhitzt bis zum lebhaften Glühen und alsdann langsam fortschreitend die ganze Röhre. Auf diese Weise gelingt es, den Gang der Verbrennung so zu leiten, dass fortwährend Gasentwickelung stattfindet. Hat die Gasentwickelung eben aufgehört und beginnt die Säure in der Vorlage zurückzusteigen, so löscht man die Gasflammen aus, kneift die Spitze der Verbrennungsröhre ab und saugt entweder direct oder mit Hülfe eines an die Vorlage angesetzten Aspirators etwa das 10fache Volumen der Verbrennungsröhre atmosphärische Luft durch, um alles in dem Rohr noch vorhandene Ammoniak in die Säure zu leiten. Die Luft darf jedoch erst durchgesaugt werden, wenn das Rohr nicht mehr glüht.

Der Apparat wird nunmehr auseinander genommen, die Vorlage mit destillirtem Wasser ausgespült, der Inhalt der letzteren mit einigen Tropfen

---

[1]) Z. anal. Ch. **14**, 332.

[2]) Rep. an. Ch. **5**, 57.

Lackmus, Corallin- oder Cochenilletinctur versetzt und mit Natronlauge, resp. Barythydrat bis zum Eintritt der Endreaction titrirt.

Soll die Péligot'sche Modification des Will-Varrentrapp'schen Verfahrens regelmässig ausgeführt werden, so empfiehlt es sich unter Umständen, die gläserne Verbrennungsröhre durch eine eiserne zu ersetzen. Es geschieht dies bei der Anwendung des Thibault'schen[1]), sowie des von Stutzer und Reitmair[2]) unter Zugrundelegung der Wagner'schen Arbeiten modificirten Verfahrens.

b) Methode Dumas. Die Verbrennung der Substanz geschieht wie bei der Elementaranalyse mit Kupferoxyd. Der entweichende Stickstoff wird über Quecksilber aufgefangen. Die Resultate sind immer zuverlässig, in welcher Form der Stickstoff auch sei, dagegen ist die Ausführung so umständlich, dass das Verfahren in technischen Laboratorien selten in Anwendung kommt. Genaue Beschreibung der Methode weist jedes Lehrbuch der organischen Chemie auf.

c) Methode Ruffle. Eine Modification der Will-Varrentrapp'schen Methode, welche auch bei Anwesenheit von Oxyden des Stickstoffs anwendbar ist[3]).

Schon vor Bekanntwerden der Methode Ruffle waren für die Will-Varrentrapp'sche Methode Veränderungen vorgeschlagen, durch welche eine kräftige Reductionswirkung hervorgebracht wird[4]). Besonders gute Resultate lieferte das xanthogensaure Kali.

d) Methode König. Diese Art der Untersuchung[5]), welche besonders für salpeterhaltige Guanos gute Resultate liefert, ist eine combinirte Oxydations- und Reductionsmethode. Die Oxydation geschieht durch Kalilauge mit Permanganat, die Reduction durch Zink und Eisenpulver mit Alkohol zu der alkalischen Flüssigkeit gebracht.

e) Methode Kjeldahl. Selten hat wohl eine Methode so schnell Eingang in die analytische Praxis gefunden, wie die im Jahre 1883 zuerst von dem Kopenhagener Chemiker Kjeldahl[6]) publicirte Stickstoffbestimmung. Das Verfahren hat seitdem wesentliche Verbesserungen durch andere Chemiker erfahren, das Princip ist jedoch geblieben, nämlich Ueberführung der Stickstoffverbindungen der Substanz in schwefelsaures Ammoniak durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bei Gegenwart Sauerstoff abgebender Körper. Nach Beendigung der Oxydation wird mit Natronhydrat, event. noch einigen Zusätzen, übersättigt und das Ammoniak ab-

[1]) Fresenius, Quant. Anal. 6. Aufl., 2. Bd., 72.
[2]) Rep. an. Ch. **5**, 333.
[3]) Z. anal. Ch. **21**, 512; ferner **22**, 433 und **23**, 43.
[4]) Z. anal. Ch. **18**, 106 und 486.
[5]) Rep. an. Ch. **3**, 1.
[6]) Z. anal. Ch. **22**, 366.

destillirt. Kjeldahl wandte zur Oxydation pulverisirtes Permanganat an. Hierauf wurde mit Phosphorsäureanhydrid gearbeitet und weiter auf Vorschlag von Wilfarth[1]) mit Metalloxyden (Kupferoxyd, Quecksilberoxyd). Sehr empfehlenswerth für technische Laboratorien ist die von Stutzer[2]) gegebene Vorschrift (vergl. auch S. 322 dieses Bandes).

Ausführung. Das Aufschliessen der Substanz findet in Kochkolben von 350 ccm Rauminhalt statt, welche aus gut gekühltem Kaliglase hergestellt und mit weitem Halse versehen sind. Ist 1 g der Substanz in den Kolben gebracht, so werden annähernd (nach Augenmaass) 0,7 g HgO zugefügt, dann mit 20—25 ccm concentrirter Schwefelsäure übergossen und auf einem Drahtnetze mittelst eines Bunsen-Brenners erwärmt, anfangs mit schwacher, später mit starker Flamme, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist. Um ein Verspritzen von Schwefelsäure während des Aufschliessens zu vermeiden, haben sich die zuerst von Kreusler[3]) empfohlenen, aus einer weiten Glasröhre herzustellenden Glasstopfen, welche einerseits in eine unten zugeschmolzene Spitze ausgezogen sind, sehr gut bewährt. Ausserdem ist zu bemerken, dass man den Kolben vor dem Erwärmen (wie schon früher von Morgen, Chem. Z. 1884 S. 434 empfohlen) geneigt auf das Drahtnetz legt, damit nicht die untere oft ungleichmässig starke Fläche des Kochkolbens erhitzt wird, sondern die gleichmässig starke Seitenfläche. Um dem Kolben eine feste Stellung zu geben, ist es nöthig, dem Halse desselben einen festen Ruhepunkt zu bieten. Das Aufschliessen findet in einem gut ziehenden Abzuge statt. Die Tischfläche des Abzuges, auf welcher der Apparat steht, wird mit Sand dick bestreut, damit bei etwaigem Springen eines Kolbens die siedende Schwefelsäure in den Sand fliesst und mit Ausnahme einer event. Verunreinigung des Brenners keine weiteren Zerstörungen anrichten kann. Ein Ersatz des Drahtnetzes durch ein Sandbad dürfte weniger empfehlenswerth sein, da in vielen Fällen, namentlich bei Untersuchung vegetabilischer und animalischer Stoffe, des Schäumens wegen, im Anfang schwache, später stärkere Erwärmung stattfinden muss. Im Sandbade ist die Temperatur weniger gut regulirbar, auch erhalten die Glaskolben durch den Sand leicht feine Risse und werden dadurch schneller unbrauchbar. Ist die siedende Masse schliesslich farblos geworden, so löscht man die Flamme, lässt erkalten und spült den Glasstopfen und den Inhalt des Kolbens mit Wasser in einen als Destillationsgefäss dienenden Erlenmeyer-Kolben von $^3/_4$ Liter Rauminhalt. Die abgekühlte saure Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen Corallinlösung versetzt. Man erkennt nun schnell, wann von der nun zuzufügenden Natronlauge

---

[1]) Chem. Z. **9**, 286, 502.
[2]) Journ. f. Landwsch. 24, **1886**, 147.
[3]) Landw. Vers.-Stat. **31**, 270.

von 30 bis 32° B. ein mässiger Ueberschuss vorhanden ist. Jetzt werden möglichst schnell 25 ccm einer 10 proc. Lösung von Schwefelkalium sowie einige Körnchen fein granulirtes Zink hinzugefügt, und der Kolben sofort mit dem Destillationsrohr verbunden, indem man ihn mit einem durchbohrten Gummistopfen schliesst, in dessen Oeffnung das untere Ende eines Kugelrohres angebracht ist. Die Kugel hat einen Durchmesser von ungefähr $6^1/_2$ cm, und ist in dieselbe ein Rohr eingeschmolzen, welches, die Kugel durchbrechend, nur schwach gebogen ist und mittelst eines Gummistopfens im eigentlichen Destillationsrohr befestigt wird. Durch Anwendung dieser Kugel mit eingeschmolzenem Rohre wird ein Uebersteigen von Natronhydrat in das Destillationsrohr vollständig vermieden, ein Uebelstand, der bei directer Verbindung des Destillationskolbens mit dem Kühlrohre mittelst einer einfachen gebogenen Glasröhre fast immer eintreten würde. Das Destillationsrohr besteht aus einem Rohre von 2 cm Durchmesser und 65 cm Länge, an welches ein engeres, gebogenes Rohr angeschmolzen ist. Letzteres taucht in die in der Vorlage befindliche verdünnte Schwefelsäure ein. Als Vorlage benutzt man Erlenmeyer-Kolben von 250—300 ccm Rauminhalt.

Die Destillation geschieht ohne Kühlung und dauert 20 bis 30 Minuten. Das Destillationsrohr hat solchen Rauminhalt, dass ein etwaiges Zurücksteigen der Schwefelsäure in den Destillationskolben ganz unmöglich ist. Während der Destillation geräth durch die heissen Wasserdämpfe die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit in's Sieden, es ist indess nicht der geringste Verlust an Ammoniak oder Schwefelsäure zu befüchten und haben wir in dieser Weise viele tausend Stickstoffbestimmungen ausgeführt. Durch die Vermeidung der Wasserkühlung ist die Bedienung der Apparate erleichtert, es wird Raum gespart (auf einem Tische von 2 Meter Länge haben 14 Destillationsapparate nebeneinander Platz), und wird die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit nicht unnöthig vermehrt, so dass das Titriren leicht ausgeführt werden kann.

An der Versuchsstation Halle wird die Kjeldahl'sche Methode wie folgt ausgeführt[1]). 1,5 g, bei sehr stickstoffreichen Substanzen, wie Hornmehl, Blutmehl etc. nur 1,0 g und bei schwefelsaurem Ammoniak 0,7 g werden in einen 150 bis 180 ccm fassenden, aus bestem Kaliglase gefertigten Kolben gebracht, mit 20 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure von 1,845 spec. Gewicht und mit einem Tropfen metallischem Quecksilber im Gewicht von 0,8—0,9 g versetzt. Bei Substanzen, welche viel organische Stoffe enthalten und bei der Zersetzung stark schäumen, fügt man noch ein Körnchen Paraffin hinzu. Der Kolben wird mit einem kegelförmigen, locker schliessenden Glasstopfen verschlossen und auf einem geeigneten

[1]) Chem. Ind. **13**, 135.

Gestell in schräger Lage zum Erhitzen aufgestellt. Zu Anfang, während der stürmischen Reaction, stellt man die Flamme nicht unter den Kolben, sondern daneben, so dass nur das den Kolben tragende eiserne Gestell erhitzt wird. Sobald die Masse nicht mehr aufbläht und schäumt, schiebt man die Flamme direct unter den Kolben und steigert die Temperatur allmählich bis zum lebhaften Sieden der Flüssigkeit. Die Zersetzung ist erst dann als beendet anzusehen, wenn die Flüssigkeit absolut farblos geworden ist; bei Düngemitteln ist dieser Punkt, mit Ausnahme der an organischer Substanz sehr reichen, wie Blutmehl etc., in längstens 2 Stunden erreicht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit etwa 100 ccm Wasser, spült die Mischung in den etwa 600 ccm fassenden Destillationskolben und fügt die entsprechende Menge Natronlauge, in welcher die eineinhalbfache der zur Ausfällung des Quecksilbers erforderlichen Menge Schwefelkalium bereits enthalten ist, sowie einige Körnchen gestossenes Zink hinzu. Der Destillationskolben wird mit einem Kautschukstopfen, in welchem sich ein Kugelrohr befindet, geschlossen. An das Kugelrohr schliesst sich ein etwa 70 cm langes Glasrohr aus Kaliglas, an dieses ein rechtwinklig gebogenes Rohr an, welch' letzteres in die in der Vorlage befindliche Säure eintaucht. Als Vorlage dient ein Erlenmeyer'scher Kolben. In denselben werden 20 ccm der titrirten Schwefelsäure nebst 50 ccm Wasser gebracht. Man destillirt ohne Kühlung, so dass die Dämpfe durch die Säure der Vorlage streichen und die Flüssigkeit erhitzen und dadurch von Kohlensäure, die im Wasser enthalten war oder sich beim Eingiessen der Natronlauge aus dieser entwickelte und nicht sofort absorbirt wurde, befreien. In 20—25 Minuten ist alles Ammoniak überdestillirt. Ein Verlust an Ammoniak findet nicht statt. Es empfiehlt sich, während der Destillation scharf zu kochen, so dass auch die Säure in der Vorlage 8—10 Minuten lang stark erhitzt wird. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt der Vorlage mit Barytwasser unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator titrirt.

Enthält der zu untersuchende Körper Nitrate, so wird von diesen ein beträchtlicher Theil, wie auch schon Kjeldahl fand, zu Ammoniak reducirt.

Warington[1]) entfernt die Nitrate durch Erhitzen der Substanz mit Eisenoxydulsulfat und starker Salzsäure. Nach dem Eindampfen zur Trockne wird die Masse mit conc. Schwefelsäure nach Kjeldahl weiter behandelt.

Arnold[2]) benutzt auf 0,5 g Substanz 1 g Benzoësäure, 1 g Zucker und 20 ccm Schwefelsäure. Nach der Oxydation werden noch 1 g Quecksilber und 0,5 g wasserfreies Cuprisulfat zugesetzt und hierauf so lange gekocht, bis die Flüssigkeit nach dem Erkalten farblos ist.

---

[1]) Chem. N. **1885,** 52, 162.

[2]) Z. Chem. Ind. **1887,** 1, 4.

E. Aubin und L. Alla[1]) geben für die Bestimmung nach Kjeldahl die Anwendung von 0,5 g Substanz, 20 ccm Schwefelsäure von 66° B. und 0,5 g Quecksilber als die geeignetsten Verhältnisse an. Nach anderthalb Stunden war die Flüssigkeit farblos.

Sehr empfehlenswerth für salpeterhaltige Düngemittel ist die Modification von Jodlbaur[2]). Dieselbe giebt, richtig ausgeführt, Zahlen, welche mit den nach Dumas erhaltenen vorzüglich übereinstimmen.

Ausführung. 10,0 g Substanz werden mit der gleichen Menge Gyps auf das Feinste verrieben, von dieser Mischung 2,0 g in den Zersetzungskolben gebracht und mit 1 Tropfen Quecksilber und 30 ccm einer Mischung aus Phenolschwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid versetzt. Dieses Gemisch wird bereitet, indem man einerseits 75 g Phenol in reiner concentrirter Schwefelsäure, andererseits 250 g Phosphorsäureanhydrid in concentrirter Schwefelsäure löst, nach dem Erkalten beide Lösungen mischt und mit Schwefelsäure das Volumen auf 1875 ccm bringt. Diese Mischung enthält in 30 ccm 1,2 g Phenol und 4,0 g Phosphorsäureanhydrid. Nachdem man die Substanz mit diesem Gemische übergossen und durch Umschwenken gelöst hat, lässt man $^1/_2$—1 Stunde stehen, fügt unter sorgfältigem Abkühlen der Mischung allmählich 2,5 g Zinkstaub hinzu, lässt 2 Stunden stehen und verfährt dann mit dem Erhitzen, wie oben angegeben ist.

Zum Abmessen des Quecksilbers für die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung bedient man sich zweckmässig des Apparates von Wrampelmeyer[3]) oder einer Bürette mit enger Ausflussöffnung.

f) Bestimmung des als Ammoniak vorhandenen Stickstoffs.

1. Durch Destillation mit Natronlauge. Die Ausführung ist oben bei der Kjeldahl'schen Methode genau beschrieben. Enthält die Substanz neben dem Ammoniakstickstoff leicht zersetzliche organische Verbindungen (Peru-Guano), so destillirt man zweckmässig mit gebrannter Magnesia.

In vielen Laboratorien wird an Stelle der Natronlauge mit Kalkmilch gearbeitet.

2. Im Azotometer[4]). Die Resultate sind bei guter Ausführung sehr zuverlässig, die Methode wird aber in Fabriklaboratorien selten angewandt.

g) Bestimmung des organischen Stickstoffs. Man wende die Will-Varrentrapp'sche oder modificirte Kjeldahl'sche Methode an. Ist gleichzeitig Ammoniakstickstoff vorhanden, so wird dieser für sich bestimmt und abgezogen. Enthält die Substanz auch noch Nitrate, so werden diese

[1]) C. r. **108**, 246.

[2]) Ueber weitere, namentlich für die Untersuchung von Chili-Salpeter bestimmte Modificationen dieser Methode siehe S. 319.

[3]) Z. anal. Ch. **28**, 333.

[4]) Siehe S. 68 dieses Werkes, ferner P. Wagner, Lehrb. d. Düngerfabr. und Chem. Z. **1884**, 8, 649.

bei der Will-Varrentrapp'schen Methode nicht gefunden, wenn man Natronkalk ohne Zusatz anwendet und die Temperatur im Verbrennungsofen nicht über dunkle Rothglut steigert.

h) Bestimmung des Salpeterstickstoffs[1]).

1. Nach Kjeldahl-Jodlbaur (s. o.).

2. Durch Reduction mit Aluminium[2]). 10 g Substanz werden zu 1 l gelöst, hiervon 50 ccm mit 100 ccm Wasser, 25 ccm Natronlauge von 33° B. und mit 3 g Aluminiumdraht versetzt. Man setzt die Mischung Abends im Destillationsapparate des Kjeldahl'schen Apparats an, lässt über Nacht stehen und destillirt am andern Morgen das Ammoniak ab.

3. Bei salpetersauren Salzen ist auch die directe Bestimmung mittelst der Chromat- oder der Quarz-Methode zu empfehlen.

4. Volumetrische Bestimmung nach Schlösing-Grandeau (S. 329).

Die salpetersauren Salze werden durch Eisenchlorür und Salzsäure zersetzt und aus dem Volumen des gefundenen Stickoxydes der Stickstoffgehalt berechnet. Diese Art der Ausführung ist besonders empfehlenswerth, wenn häufig Salpeterstickstoff-Untersuchungen in grösserer Zahl vorkommen und desshalb für Salpeter-Analysen neben der Ulsch'schen Methode (S 322) und der Bestimmung mittelst Nitrometer (S. 326) geeignet.

2. Die Bestimmung der Phosphorsäure.

Einleitung. In den Handelsdüngern tritt uns die Phosphorsäure in drei verschiedenen Formen entgegen, so zwar, dass wir in dem einen Dünger nur eine Form der Phosphorsäure, in anderen zwei, in einzelnen Fällen sogar alle drei Formen der Phosphorsäure zu bestimmen haben.

Die Phosphorsäure bildet als dreibasische Säure von der Zusammensetzung H_3PO_4 drei Reihen von Salzen; es haben beispielsweise die Kalksalze folgende Zusammensetzung:

$CaH_4(PO_4)_2$ einbasisch phosphorsaurer Kalk.

$Ca_2H_2(PO_4)_2$ zweibasisch phosphorsaurer Kalk.

$Ca_3(PO_4)_2$ dreibasisch phosphorsaurer Kalk.

Der erstere, der einbasisch phosphorsaure Kalk, ist in Wasser löslich und wird seine Phosphorsäure in den Düngemitteln, neben etwa vorhandener freier Phosphorsäure und phosphorsauren Alkalisalzen, einfach als lösliche Phosphorsäure bezeichnet und bestimmt.

Die zweibasisch phosphorsauren Salze können in den Düngern, falls nicht schon ursprünglich vorhanden, durch Wechselwirkung von Eisen- und Thonerdeverbindungen auf einbasisch phosphorsauren Kalk entstehen.

---

[1]) Vergl. auch die S. 326 beschriebene Bestimmung mittelst des Nitrometers.

[2]) Landw. Vers.-Stat. Bd. 37, Heft 3.

Man bezeichnet diesen Process als das „Zurückgehen“ der Phosphorsäure und bestimmt also bei der Analyse zweibasisch phosphorsauren Kalk, resp. die zurückgegangene Phosphorsäure. Diese Salze sind unlöslich in Wasser, dagegen löslich in einer Auflösung von citronensaurem Ammoniak.

Die dreibasische Phosphorsäure bildet mit Kalk, Thonerde und Eisenoxyd unlösliche Verbindungen, es ist dies die in den natürlichen Phosphaten hauptsächlich vorkommende Modification.

Durch Behandlung mit starken Säuren werden die Phosphate aufgeschlossen, d. h. die unlösliche Phosphorsäureform in die wasserlösliche übergeführt.

Für die Bestimmung des Werthes der aufgeschlossenen Phosphate (Superphosphate) ist im Allgemeinen der Gehalt an löslicher Phosphorsäure maassgebend, andere Düngemittel, sowie die Rohmaterialien zur Superphosphatfabrikation erfahren ihre Werthbestimmung nach dem Gehalte an sog. Gesammtphosphorsäure, bezw. dreibasisch phosphorsaurem Kalk. Die in citronensaurem Ammoniak oder sog. citratlösliche Phosphorsäure wird in Deutschland nur in seltenen Fällen berücksichtigt.

a) Gewichtsanalytische Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure und Gesammtphosphorsäure.

1. Als die beste Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure ist die Molybdänsäure-Methode anzusehen. Wohl keine analytische Methode ist so viel bearbeitet als gerade die Molybdänsäure-Methode. Es sind daher und werden immer noch viele specielle Vorschriften für dieselbe von Chemikern empfohlen, die, alle der Beachtung im höchsten Grade werth, doch wieder unter sich nicht absolut übereinstimmende Resultate geben. Die von A. Stutzer und P. Wagner sowie Anderen vorgeschlagenen Modificationen vereinfachen allerdings das Molybdänsäureverfahren wesentlich, in allen Fällen jedoch, wo es sich um eine genaue Untersuchung handelt, sollte man die Vorschrift von Abesser, Jani und Maercker[1]) anwenden.

Ausführung. Das zur Analyse abgemessene Quantum der von Kieselsäure befreiten Flüssigkeit, 50 bis 100 ccm (etwa 0,1 bis höchstens 0,2 g P_2O_5 enthaltend), versetzt man mit 100 bis 200 ccm Molybdänlösung, wodurch alle Phosphorsäure in Form eines schweren, gelben Niederschlages von phosphormolybdänsaurem Ammon gefällt wird. Man erwärmt das Gemisch im Wasserbade bei 70 bis 80° C. eine halbe Stunde lang, lässt völlig absitzen und prüft dann die klar über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit, ob die Fällung vollständig erreicht ist.

Ist dies der Fall, so filtrirt man durch ein kleines glattes Filter und wäscht dieses sammt dem Niederschlage mit einer verdünnten Molybdän-

[1]) Z. anal. Ch. **12**, 239.

lösung (1 : 1) wiederholt aus. Man hat dabei nicht nöthig, das Glas, in dem die Fällung vorgenommen wurde, sorgfältig von dem Niederschlage zu reinigen, sondern man lässt die letzten Antheile desselben darin, setzt demnächst das ausgewaschene Filter mit dem Niederschlage darüber und löst diesen durch Aufspritzen von wenig Ammoniak und heissem Wasser vollständig auf. Nach sorgfältigem Auswaschen des Filters mit heissem Wasser fügt man Salzsäure zu dem Filtrate, bis der neuentstehende gelbe Niederschlag sich nur langsam wieder auflöst, kühlt sodann die Flüssigkeit durch Einstellen des Glases in kaltes Wasser auf Zimmertemperatur ab und fällt unter starkem Umrühren durch tropfenweises Hinzufügen von Magnesia-Mixtur (s. Vorschrift). Hierzu bedient man sich zweckmässig des combinirten Rühr- und Eintröpfelapparates, Fig. 67, der durch ein

Fig. 67.

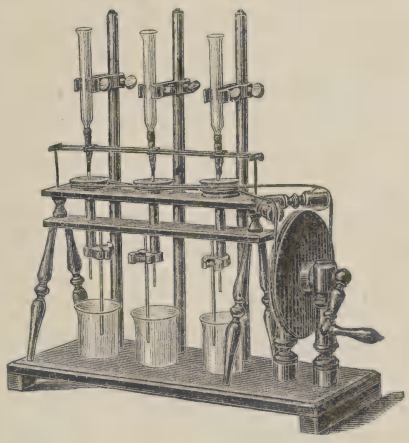
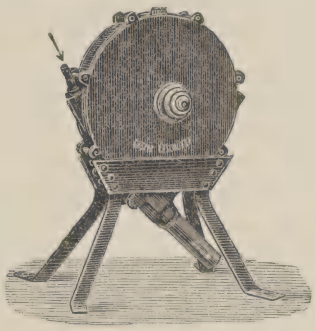


Fig. 68.



kleines Wassertreibrad Fig. 68 in Bewegung gesetzt wird[1]). Die Anwendung der Apparate ergiebt sich ohne Weiteres aus den Abbildungen.

Auf je 0,1 g P_2O_5 verwende man 10 ccm Magnesia-Mixtur und setze während des Rührens noch etwa 25 ccm Ammoniak (1 : 3) hinzu. Nach etwa halbstündigem Rühren ist alle Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt, man kann nun sofort filtriren. Das Filter mit Niederschlag wird nach gutem Auswaschen mit verdünntem Ammoniak sogleich feucht in einen gewogenen Platintiegel gebracht (Spitze des Filters nach oben) und erst langsam, bis zur Veraschung des Filters, alsdann $^1/_2$ Stunde lang stark über einem kräftigen Brenner (Muencke-Brenner) oder einem Gebläse geglüht. Der aus pyrophosphorsaurer Magnesia bestehende Rückstand wird gewogen und auf P_2O_5 berechnet.

[1]) Die Apparate sind zu beziehen durch C. Gerhardt, Bonn.

Nach Isbert und Stutzer braucht bei der Molybdänmethode die Kieselsäure nicht entfernt zu werden, sofern man zum Auswaschen des gelben Niederschlages reines Wasser verwendet[1]). P. Wagner benutzt zum Auswaschen des gelben Niederschlages eine Lösung von 150 g Ammonnitrat und 10 ccm Salpetersäure in 1 Liter Wasser.

2. Die Citratmethode[2]). Vor einigen Jahren wurde durch die Arbeiten von K. Müller, Vogel, Reis und Andern die Aufmerksamkeit auf die schon so vielfach versuchte sogenannte Citratmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure gelenkt. Das Verfahren bezweckt die directe Fällung der Phosphorsäure durch Magnesia in ammoniakalischer Flüssigkeit, indem durch Zusatz von Citronensäure das Mitfallen von Kalk, Eisen, Thonerde und anderen Basen verhindert wird. Es war schon lange bekannt, dass diese Methode eine Compensationsmethode ist, d. h. dass einerseits ein Theil der Phosphorsäure sich der Fällung entzieht, während andererseits eine gewisse Menge der genannten Basen in den Magnesianiederschlag gelangt. Die Erfahrung hat gelehrt, dass bei Einhaltung ganz bestimmter Verhältnisse hierdurch ein vollständiger Ausgleich stattfinden kann, so dass das Gewicht der in den Niederschlag gelangenden Verunreinigungen dem Gewichte der in Lösung bleibenden Phosphorsäure entspricht; es zeigen daher in diesem Falle die Bestimmungen nicht nur unter sich, sondern auch im Vergleich mit der Molybdänmethode die schärfste Uebereinstimmung. Diese befriedigende Uebereinstimmung, im Verein mit der schnellen und einfachen Ausführung des Verfahrens, führten zu dem Bestreben, die geeignetsten Bedingungen zu ermitteln, deren Einhaltung in allen Fällen die Erlangung durchaus zuverlässiger Resultate gewährleistet. Dieses ist durch die besonders seitens der Versuchsstationen nach dieser Richtung ausgeführten Arbeiten in befriedigendster Weise gelungen, und die Citratmethode hat seitdem die ausgedehnteste Verbreitung in allen den Laboratorien gefunden, wo es sich darum handelt, in kurzer Zeit eine grosse Anzahl von Bestimmungen auszuführen. Die Brauchbarkeit dieser Methode für diesen Zweck ist durch die seit Jahren ausgeführten Controlanalysen jetzt als mit Sicherheit erbracht zu bezeichnen.

Es sollen hier die Citratmethoden nach Müller und Maercker aufgeführt werden, die, nur wenig verschieden von einander, beide vorzügliche Resultate liefern.

Müller's Methode. 50 ccm Lösung entsprechend 1 g Substanz werden mit 20 ccm Citronensäure-Lösung (500 g Citronensäure zu einem Liter in Wasser gelöst) versetzt und hierauf mit Ammoniak nahezu neutralisirt. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit werden 25 ccm der üblichen

---

[1]) Chem. CBl. **1889**, 2, 57.

[2]) Chem. Ind. **8**, 139.

Magnesia-Mixtur hinzugefügt und einige Zeit, am besten mit der Rührmaschine, gerührt, bis der Niederschlag sich auszuscheiden anfängt. Alsdann setzt man $^1/_3$ Volumen 10 proc. Ammoniak hinzu und rührt noch etwa 20 Minuten. Die Filtration geschieht, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat.

Enthält die Substanz mehr als 20—25 Proc. Phosphorsäure, so nehme man 25 ccm der Lösung und 25 ccm Wasser.

Maercker's Verfahren. 1500 g Citronensäure werden in Wasser gelöst, mit 5000 ccm 24 procentigem Ammoniak versetzt und auf 15000 ccm aufgefüllt. 50 ccm der Phosphatlösung werden mit dieser Citronensäurelösung versetzt, möglichst schnell 25 ccm Magnesia-Mixtur zugefügt und $^1/_2$ Stunde im Rührapparate ausgerührt (vgl. specielle Vorschriften für die Untersuchungen).

b) Gewichtsanalytische Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure.

Die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure erfolgt nach denselben Principien, wie die der unlöslichen Phosphorsäure, das Nähere ist unter den speciellen Vorschriften (s. u.) angegeben.

c) Maassanalytische Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure.

Die maassanalytische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure in Superphosphaten ist nur bei Phosphaten zulässig, welche keine Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd und Thonerde enthalten. Da jedoch bei Weitem die meisten Superphosphate dieser Anforderung nicht entsprechen, so muss vor der Titration das Eisenoxyd und die Thonerde abgeschieden werden. Bei Superphosphaten, deren Gehalt an Phosphorsäure nicht erheblich mehr, als 20 Proc. beträgt, werden 200 ccm Lösung mit 50 ccm essigsaurer Natron- oder essigsaurer Ammoniaklösung (100 g reines essigs. Ammoniak, 100 ccm concentrirte Essigsäure auf ein Liter) behufs Abscheidung des phosphorsauren Eisens und der phosphorsauren Thonerde versetzt. Der klar abgesetzte Niederschlag wird abfiltrirt, dreimal mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht, gewogen und als zur Hälfte aus Phosphorsäure bestehend bestimmt.

Bei Superphosphaten mit erheblich mehr als 20 Proc. löslicher Phosphorsäure werden 100 ccm Filtrat nach dem Verdünnen mit 100 ccm destillirtem Wasser mit 50 ccm essigsaurer Ammoniakflüssigkeit versetzt und alsdann wie oben verfahren. Zur Ausführung der Titration werden 50 ccm der vom phosphorsauren Eisenniederschlage abfiltrirten, durch das Waschwasser der letzteren nicht verdünnten Lösung des zu untersuchenden

Superphosphates (darin 40 ccm ursprüngliche Lösung und 10 ccm essigsaure Ammoniaklösung) verwendet. Bei eisenfreien Superphosphaten wird die Lösung von 20 g in einem Liter, davon 50 ccm entsprechend 1 g Substanz, mit 10 ccm essigsaures Natron oder Ammoniaklösung versetzt und in diese Flüssigkeit sogleich titrirt.

Die auf die eine oder andere Art gewonnene essigsaure Flüssigkeit versetzt man ohne zu erwärmen mit titrirter Uranlösung, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf eine weisse Porzellanplatte gebracht, mit einigen Körnchen fein zerriebenen gelben Blutlaugensalzes eine braune Färbung giebt. Man erhitzt nun zum Sieden und bestimmt durch allmähliches Zusetzen von Uranlösung genau den Punkt, wo die erste schwache Braunfärbung auf der Porzellanplatte, nach Zusatz des Blutlaugensalzes, eintritt. Aus der an der Bürette abgelesenen Anzahl verbrauchter Cubikcentimeter Uranlösung wird der Phosphorsäuregehalt berechnet.

Das Erhitzen der Flüssigkeit geschieht entweder im Erlenmeyer'schen Kölbchen auf dem Drahtnetze, oder durch Einsetzen eines kleinen Becherglächens in ein kochendes Wasserbad.

Anstatt des zerriebenen Blutlaugensalzes kann auch eine Lösung von Blutlaugensalz in Wasser angewandt werden, alsdann ist dieselbe jedoch jeden Tag frisch zu bereiten.

Weitere Methoden zur volumetrischen Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure haben sich nicht in die analytische Praxis einzubürgern vermocht, es soll daher hier nur auf die betreffende Litteratur verwiesen werden[1]).

d) Bestimmung der sog. citratlöslichen Phosphorsäure.

Für die Bestimmung der sog. zurückgegangenen, assimilirbaren oder citratlöslichen Phosphorsäure liegen eine grosse Anzahl werthvoller Arbeiten vor, ohne dass es bis heute gelungen wäre, eine durchaus zuverlässige Methode zur Bestimmung dieser Form der Phosphorsäure aufzufinden. Besonders beschäftigten sich mit derartigen Untersuchungen Petermann und Joulie, dann Fresenius, Neubauer und Luck[2]), ferner Herzfeld und Feuerlein[3]), Wagner und Stutzer[4]). Die bei diesen Methoden gewonnenen analytischen Resultate zeigen Zahlenwerthe von bedeutenden Differenzen, so dass es heute noch unmöglich ist, eine Methode als durchaus empfehlenswerth hinzustellen, es muss in den einzelnen Fällen, wo eine Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure gewünscht wird, dem Analytiker über-

[1]) Chem. Z. **1885,** 1465; Arch. Pharm. **1884,** 22.
[2]) Z. anal. Ch. **10**, 156.
[3]) Z. anal. Ch. **1881,** 203.
[4]) Chem. Z. **1881,** 581.

lassen bleiben, eine Methode zu wählen. Die Temperatur, das Verhältniss zwischen Substanzmenge und Citratlösung, die Dauer der Digestion, die Beschaffenheit der Citratlösung je nach der Art und Weise ihrer Herstellung, das Vorhandensein verschiedener Substanzen (z. B. Gyps), der Grad der Zerkleinerung — alles dies vermag die Resultate wesentlich zu beeinflussen. Dieses gilt sowohl für die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure in den präcipitirten Phosphaten, als für diejenige der sog. zurückgegangenen, assimilirbaren Phosphorsäure in den Superphosphaten. Es würde hier zu weit führen, die sämmtlichen Methoden ausführlich wiederzugeben und kann nur auf die betreffende Litteratur verwiesen werden. Allgemeinere Anwendung für die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure haben die Methoden Petermann, Fresenius (s. o.) und insbesondere die Wagner'sche Methode gefunden. Letztere soll hier zunächst beschrieben werden.

Wagner's Methode[1]). 5 g Superphosphat oder Präcipitat werden mit verdünnter Citratlösung (s. u.) unter Abschlämmen feingerieben und in eine Halbliterflasche gespült. Die Mischung wird mit verdünnter Citratlösung bis zur Marke aufgefüllt, ca. 18 Stunden unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur (13—18° C.) stehen gelassen und filtrirt.

50 ccm des Filtrats werden mit so viel Molybdänlösung versetzt, dass auf je 1 mg P_2O_5 1 ccm Molybdänlösung kommt, und dieser Mischung wird so viel concentrirte Ammonnitratlösung (s. u.) zugefügt, als das Volumen der Mischung, dividirt durch 4, beträgt[2]). Nach ca. 20 Minuten langem Stehen im Wasserbade und erfolgter Abkühlung wird filtrirt, der Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung (s. u.) ausgewaschen und mit $2^1/_2$ proc. Ammoniakflüssigkeit vom durchstochenen Filter zurück in das Becherglas gespült. Das Filter wird gut nachgewaschen, und in die ammoniakalische Lösung werden 20 ccm Magnesiamixtur unter beständigem Rühren eingetröpfelt. Nach ca. 1 Stunde wird filtrirt, der Niederschlag mit 2proc. Ammoniak ausgewaschen, getrocknet und geglüht[3]).

Die Darstellung der erforderlichen Lösungen. 1. Concentrirte Citratlösung. 150 g Citronensäure werden in eine Literflasche gebracht, in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt. Der neutralisirten Lösung werden 10 g Citronensäure zugefügt und bis zur Marke wird mit Wasser verdünnt. 2. Verdünnte Citratlösung. 1 Vol. concentrirte

[1]) Chem. Z. **1886**, 1, 19.

[2]) Es resultirt alsdann ein Gehalt der Mischung von 15 Proc. Ammonnitrat.

[3]) Weitere Citratmethoden sind beschrieben:
C. Mohr, Z. anal. Ch. **23**, 487.
J. Laubheimer, Chem. Z. **9**, 1870.
Association of official agric. Chem., Chem. N. **51**, 19.
Th. S. Gladding, Am. Ch. J. **6**, 1.

Citratlösung wird mit 4 Vol. Wasser vermischt. 3. Concentrirte Ammonnitratlösung. 750 g Ammonnitrat werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 1 Liter verdünnt. 4. Verdünnte Ammoniumniratlösung. 100 g Ammonnitrat werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 1 Liter verdünnt. 5. Molybdänlösung. 150 g molybdänsaures Ammoniak werden in Wasser gelöst. Die Lösung wird auf 1 Liter verdünnt und in 1 Liter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gegossen. 6. Magnesia-Mixtur. 110 g krystallisirtes reines Chlormagnesium und 140 g Chlorammonium werden in 700 ccm Ammoniakflüssigkeit (von 8 proc. Ammoniak) und 1300 ccm Wasser gelöst.

3. Die Bestimmung des Kali.

Die Bestimmung des Kali im Kainit und anderen Kalisalzen kann zweckmässig in folgender Weise geschehen.

5 g Substanz werden mit etwas Wasser und 20—25 ccm concentrirter Salzsäure in einem 500 ccm-Kolben $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Dann verdünnt man auf ungefähr 300 ccm mit Wasser, fällt die Schwefelsäure heiss mit Chlorbarium aus, kühlt ab, füllt auf und filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter. Vom Filtrate werden 50 ccm mit 10 ccm Platinchlorid (enthaltend 1 g Platin) bis fast zur Trockne eingedunstet, der Rückstand mit 80 proc. Alkohol übergossen und eine Stunde stehen gelassen. Man filtrirt nun durch einen mit Asbestfilter versehenen durchlochten Platintiegel, wäscht mit 80 proc. Alkohol aus, bis das Filtrat farblos ist, dann einige Male mit absolutem Alkohol und trocknet bei 100° bis zur Gewichtsconstanz und wägt. Alsdann wird das Kaliumplatinchlorid im Tiegel mit heissem Wasser gelöst, die Lösung abgesaugt, das Filter mit Wasser, darauf einige Male mit absolutem Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Differenz giebt das Gewicht des Kaliumplatinchlorids. Es ist nicht zweckmässig, den leeren Tiegel vor dem Abfiltriren zu wägen, sondern man erhält richtigere Zahlen, wenn man, wie angegeben, das Taragewicht nachher feststellt. Man beseitigt hierdurch die Fehlerquelle, welche geringe, in Wasser unlösliche Verunreinigungen des Kaliumplatinchlorids hervorrufen könnten. Ferner ist es Bedingung, dass die Ausfällung der Schwefelsäure mit Chlorbarium möglichst genau ist, so dass nur Spuren von Schwefelsäure oder Chlorbarium, es ist dies gleichgültig, in der Flüssigkeit nachweisbar sind. Bei einiger Uebung gelingt dies leicht. Zur Bestimmung des Kali in Düngemitteln, Peruguano etc. empfiehlt sich folgendes Verfahren.

5 oder 10 g Substanz werden im 500 ccm-Kolben in Salzsäure gelöst, die Schwefelsäure mit Chlorbarium im geringen Ueberschusse gefällt. Ein aliquoter Theil des Filtrates wird mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss versetzt, gekocht, aufgefüllt und filtrirt. Hiervon wird ein Theil in

der Platinschale eingedampft, die Ammoniaksalze fortgeglüht, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und die ungelöst bleibenden Verunreinigungen abfiltrirt und ausgewaschen. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an, dampft es mit Platinchlorid ein und verfährt wie oben[1]).

4. Bestimmung der Kohlensäure.

Die Bestimmung der Kohlensäure wird nur in seltenen Fällen in den Düngemitteln ausgeführt, sie geschieht entweder im Scheibler'schen[2]) oder im Geissler'schen[3]) Apparate.

5. Bestimmung des Fluors.

Unter Umständen kann in Mineralphosphaten eine Bestimmung des Fluors erwünscht sein, es lässt sich alsdann recht gut nach folgender Methode arbeiten.

Das Verfahren beruht darauf, dass saures Ammonacetat (d. i. mit mehr Essigsäure als zur Neutralisation nothwendig versetztes Ammoniak) aus sauren Lösungen Calciumfluorid, nicht aber Calciumphosphat fällt. 2,5 g werden in einem Platintiegel kurze Zeit geglüht (wodurch verhindert wird, dass sich Eisen- und Thonerdephosphate in verdünnter Salzsäure lösen), dann in einer Reibschale wiederholt mit kleinen Mengen 10proc. Salzsäure zerrieben, filtrirt und nachgewaschen. Man füllt zu 250 ccm auf und giebt 100 ccm zu dem sauren Ammonacetat, wodurch Calciumfluorid gefällt wird. Letzteres wird abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen[4]).

6. Bestimmung von Eisenoxyd und Thonerde.

Für die Bestimmung des Eisenoxyds und der Thonerde in Phosphaten ist die Alkohol-Methode von E. Glaser[5]) vorläufig als maassgebend erklärt. Aeltere Vorschriften, auch die sogenannte conventionelle Methode, geben zu niedrige Zahlen wegen der Löslichkeit der phosphorsauren Thonerde in Essigsäure.

Ausführung. 5 g Phosphat werden in bekannter Weise in 25 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. G. und in etwa 12,5 ccm Salzsäure von 1,12 spec. G. gelöst und auf 500 ccm gebracht. 100 ccm Filtrat gleich 1 g Substanz werden in $^1/_4$ Literkolben gebracht, dazu kommen 25 ccm Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht.

---

[1]) Gef. Privatmittheilung d. Hrn. Dr. Morgen, Halle.
[2]) Wagner, Lehrb. d. Düngerfabr. **1877**, 167.
[3]) Schumann, Anleit. zur Unters. künstl. Dünger, 32.
[4]) Chem. N. 1886, **54**, 287.
[5]) Z. angew. Ch. **1889**, 22; vergl. daselbst **1891**, 3. R. Jones.

Man lässt den Kolben etwa 5 Minuten stehen und schüttelt ihn einige Male, setzt dann etwa 100 ccm Alkohol (95 proc.) zu und kühlt den Kolben ab, füllt dann mit Alkohol bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Hierbei findet Contraction statt. Nun lüftet man den Stöpsel, füllt abermals mit Alkohol bis zur Marke auf und schüttelt von Neuem. Nach einstündigem Stehen wird filtrirt. 100 ccm Filtrat gleich 0,4 g Substanz werden in einer Platinschale eingedampft, bis der Alkohol fort ist. Die alkoholfreie Lösung wird in einem Becherglase mit etwa 50 ccm Wasser versetzt und zum Kochen erhitzt. Nun setzt man zu der Lösung Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, aber, um ein zu starkes Aufbrausen zu vermeiden, nicht während des Kochens.

Das überschüssige Ammoniak wird weggekocht. Man lässt erkalten, filtrirt ab, wäscht mit warmem Wasser aus, glüht und wägt phosphorsaures Eisenoxyd + phosphorsaure Thonerde.

Th. Meyer[1]) fand, dass für obige Methode eine Fehlerquelle in der Nichtberücksichtigung der Magnesia liegt. Dieselbe kann in der Weise bestimmt werden, dass man den Sesquioxyd-Niederschlag wieder in Salzsäure auflöst, mit etwas Eisenchlorid versetzt und durch Uebersättigen mit Ammoniak von Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure befreit. Im Filtrate wird durch phosphorsaures Natron die Magnesia gefällt und als Pyrophosphat gewogen.

7. Bestimmung des Kalkes.

Ueber die Bestimmung des Kalkes bei Gegenwart von Phosphorsäure, Eisen, Thonerde und Mangan[2]) veröffentlicht O. Reitmair in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1889, 357 Untersuchungen, welche die Fällung des Kalkes als Oxalat aus schwach salzsaurer Lösung nach Classen's Vorschrift (Classen, Quantitative Analyse, 2. Auflage, p. 24), sowie die von Immendorff vorgeschlagene maassanalytische Bestimmung des auf diese Weise erhaltenen Kalkoxalates zum Gegenstande haben. Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung des Kalkes ohne Abscheidung der Phosphorsäure, des Eisens, der Thonerde und des Mangans und eignet sich daher besonders zur Untersuchung phosphorsäurehaltiger Düngemittel. Die Fällung muss in der oxydirten verdünnten Lösung mit einem grossen Ueberschusse von concentrirtem Ammoniumoxalat erfolgen, der Niederschlag in kürzester Zeit abfiltrirt und mit heissem, verdünntem Ammoniumoxalat, dann mit heissem Wasser ausgewaschen werden. Der Niederschlag ist frei von Phosphorsäure, enthält aber Beimengungen der Metalle als Oxalate, besonders grössere Mengen Mangan; er wird am besten gereinigt, indem man

[1]) Chem. Z. **1890**, 102.

[2]) Vergl. Morgen, Chem. Ind. **1890**, 142.

ihn nach dem Glühen in Salzsäure löst und nochmals nach Classen's Vorschrift aus salzsaurer Lösung fällt. Schneller, aber bei Gegenwart grösserer Mengen von Mangan weniger vollständig, gelingt die Reinigung, wenn man die zweite Fällung aus essigsaurer Lösung hervorruft. Das Kalkoxalat kann gewichts- oder maassanalytisch bestimmt werden. Der Verfasser theilt eine Reihe vergleichender Bestimmungen mit, welche mit Thomasschlacke von hohem Gehalte an Mangan, Eisen und Kieselsäure ausgeführt wurden. Die Lösungen wurden durch Erhitzen von 5 g Substanz mit 20 ccm Salzsäure und 5 ccm Salpetersäure oder auch ohne Salpetersäure durch Erhitzen mit 25 ccm Salzsäure allein bereitet. Bei einigen Versuchen wurde die Kieselsäure abgeschieden, bei anderen nicht. Zum Vergleiche mit der Fällung nach Classen in schwach salzsaurer Lösung fand eine Fällung in essigsaurer Lösung nach vorheriger Entfernung aller Metalle durch Ammoniak und Schwefelammonium statt. Die Fällungen wurden bei der einen Versuchsreihe einmal ausgeführt, während in anderen Reihen zwei- und dreimalige Fällungen vorgenommen wurden. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die einfache Classen'sche Fällung im Mittel einen Fehler von 0,81 Proc. ergiebt, dagegen schien die doppelte Classen'sche Fällung ein richtigeres Resultat zu liefern, als eine Kalkbestimmung nach Entfernung der übrigen Metalloxyde durch Ammoniak- und Schwefelammoniumfällung. Ferner zeigte es sich, dass Kieselsäureabscheidung und Oxydation der Lösung weniger von Wichtigkeit sind, als rasche Filtration der Niederschläge.

Die Kalkbestimmung lässt sich auch ausführen im Anschlusse an die Glaser'sche Methode zur Bestimmung des Eisenoxyds und der Thonerde[1]). Der Kalk wird als schwefelsaurer Kalk gewogen.

IV. Specielle Vorschriften für die Untersuchungen.

A. Untersuchung der Rohphosphate.

a) Mineralphosphate.

(Phosphorite, Apatite, Koprolithe, Somme- und Belgische Phosphate etc.)

1. Phosphorsäure. Die Phosphate werden in gut gekühlten Halbliterflaschen in Quantitäten von 5 g in feinster Vertheilung in 50 ccm Königswasser gelöst — welches aus 3 Th. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht und 1 Th. Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht besteht —, oder mit 20 ccm Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht und 50 ccm Schwefelsäure von 1,8 spec. Gewicht $^1/_2$ Stunde gekocht. Die Lösung wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgefüllt und durch dichtes Filtrirpapier filtrirt.

[1]) Chem. Z. **1890,** 14, No. 17. R. Jones.

50 ccm dieser absolut klaren Lösung neutralisirt man annähernd mit Ammoniak und versetzt sie mit 100 ccm Citratlösung, (1500 g Citronensäure, 5000 ccm 24 proc. Ammoniak in 15 l Flüssigkeit, s. o. Maercker's Verfahren) kühlt, fügt 25 ccm Magnesia-Mixtur hinzu und filtrirt nach $^1/_2$ stündigem Rühren mit dem Rührapparate.

Bei sehr wichtigen und Schieds-Analysen wende man die oben beschriebene Molybdänmethode an.

Berechnung:

Abgewogen = 5 g : 500 ccm, davon 50 ccm = 0,5 g

Gefunden = pyrophosphorsaure Magnesia (= x)

Gesucht = procentischer Gehalt an Phosphorsäure (= y)

$$x \cdot 128 = y$$

Gesucht = procentischer Gehalt an dreibasisch phosphorsaurem Kalk (= y)

$$x \cdot 279{,}2 = y = Ca_3 P_2 O_8.$$

2. Feuchtigkeit. 10 g der Probe werden drei Stunden lang auf 100° C. erhitzt, der Gewichtsverlust gilt als Feuchtigkeit.

3. Eisenoxyd und Thonerde. Vgl. allgemeine Vorschriften S. 581.

4. Kalk. Vergl. allgemeine Vorschriften S. 582.

b) Guanophosphate.

(Baker und Maldenguano, sowie ähnliche Phosphate.)

1. Phosphorsäure. Ausführung und Berechnung wie bei a) 1.

2. Stickstoff. Die Guanophosphate enthalten zuweilen kleine Mengen Stickstoff. In 2 g der Substanz wird der Stickstoffgehalt durch Verbrennung mit Natronkalk, unter Vorlage von Schwefelsäure bestimmt, die überschüssige Schwefelsäure durch Natronlauge oder Barythydrat zurücktitrirt, oder man bestimmt den Stickstoff nach Kjeldahl.

3. Kohlensäure. In 5 g Substanz wird die Kohlensäure mit Hilfe des Geissler'schen Apparates bestimmt.

4. Wasser. 10 g Substanz werden im Trockengläschen bei 100° drei Stunden getrocknet und aus dem Gewichtsverluste der procentische Gehalt an Wasser berechnet.

5. Sand, Thon und unlösliche Substanz. 10 g Substanz werden in einem Kochfläschchen mit Salpetersäure gekocht, die Lösung nach dem Verdünnen filtrirt, das Filter gut ausgewaschen, getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen. Der procentische Gehalt ergiebt sich durch einfache Multiplication mit 10.

c) Knochenphosphate.

(Knochenkohle, Knochenasche, Leimkalk.)

Die Untersuchung der Knochenphosphate geschieht wie die der Roh- und Guanophosphate, vergl. a) und b).

Freier Kalk. (Ca O.) In gebrannten Knochen kommt häufig Calciumoxyd vor. Man bestimmt es am besten aus der Differenz zweier Kohlensäurebestimmungen, von welcher die erste wie bei 3. mit der ursprünglichen Substanz, die zweite mit einer Probe ausgeführt wird, welche mehrmals mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak angefeuchtet und darauf bis zur Verflüchtigung des kohlensauren Ammoniaks erhitzt wird. Aus der Differenz (x) der beiden Resultate berechnet sich der nicht an Kohlensäure gebunden gewesene Kalk (y) wie folgt:

$$CO_2 = 44 : Ca\,O = 56 \text{ wie } x : y.$$

d) Phosphatschlacken.

Die fein gemahlenen Schlacken, von dem Entphosphorungsprocesse des Eisens nach Gilchrist Thomas herrührend, die sog. Thomasschlacken, sowie das angereicherte Patentphosphatmehl (Patent Scheibler) finden vielfach Anwendung als Phosphorsäuredünger. Dieselben enthalten nach Wagner[1]) 10—25 Proc. Phosphorsäure, im Mittel

16 Proc. Phosphorsäure
50 - Aetzkalk
7 - Kieselsäure
12 - Eisenoxydul und Eisenoxyd.

Nach Untersuchungen von Wagner sind die Schlacken als Dünger um so wirksamer, je feiner die Mahlung. Wagner nennt das Schlackenmehl, welches als Rückstand auf einem Siebe von 0,2 mm verbleibt, Grobmehl, dasjenige, welches ein 0,2 mm-Sieb passirt, Feinmehl und den Antheil des Feinmehles, der durch ein 0,1 mm-Sieb geht, Staub. Gut gemahlene Schlacken enthalten ca. 80 Proc. Staub.

1. Phosphorsäurebestimmung. Man befeuchtet 10 g Thomasschlacke in einer Porzellanschale mit wenig Wasser, giebt ungefähr 5 ccm 1 : 1 verdünnter Schwefelsäure und nach dem Erhärten der Masse, welches sehr schnell erfolgt, 50 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzu. Ein $^1/_2$ stündiges starkes Erhitzen des Gemisches auf dem Sandbade genügt zur vollständigen Aufschliessung. Zweckmässig rührt man die breiige Masse während des Erhitzens einige Male durch, verdünnt nach noch nicht vollständigem Erkalten mit 50—75 ccm Wasser, spült in einen $^1/_2$ Literkolben, kühlt, füllt auf und filtrirt durch dickes Filtrirpapier. Stehen die sauren unfiltrirten Lösungen, sowohl die der unlöslichen Phosphate, als diejenigen von Thomasschlacken einige Stunden, so geben dieselben, weil inzwischen der ausgeschiedene Gyps krystallinisch geworden, selbst bei Verwendung von weniger gutem Filtrirpapier leicht ganz klare Filtrate.

[1]) Wagner, Die Thomasschlacke. 1887.

Zu 50 ccm gleich 1 g Substanz fügt man 100 ccm Citratlösung und verfährt wie oben[1]).

Soll die Phosphorsäure im Schlackenmehl nach der Molybdänmethode bestimmt werden, so wird die Schlacke in Salzsäure gelöst, die Kieselsäure in bekannter Weise abgeschieden, der Rückstand mit Salpetersäure aufgenommen und wie S. 574 nach Methode Abesser, Jani und Maercker verfahren.

G. Arth hat bei Abscheidung der Kieselsäure aus salzsaurer Lösung von Thomasschlacke zur Bestimmung der Phosphorsäure durch mehrfaches Eindampfen mit Salpetersäure einen in Salpetersäure unlöslichen, P_2O_5-haltigen gelben Niederschlag erhalten[2]).

2. Feinmehlbestimmung. Die Ausführung der Feinmehlbestimmung in Thomasphosphatmehlen erfolgt nach der zu Bonn getroffenen Vereinbarung. Dieselbe lautet: 50 g Phosphatmehl werden in ein Sieb, dessen Siebfläche nicht unter 20 cm Durchmesser besitzt und aus dem Drahtgewebe No. 100 von Amandus Kahl, Hamburg (glattes Gewebe) hergestellt ist, gebracht und 15 Minuten lang mit der Hand oder einer geeigneten Schüttelvorrichtung geschüttelt.

Auf Fehlerquellen, welche durch mangelhafte Probenahme, Veränderungen des Siebes, Art des Schüttelns etc. veranlasst werden können, macht M. Fleischer in den Landw. Versuchsstationen Bd. 35, S. 442 aufmerksam. Eine öfter zu wiederholende Controle des Siebgewebes ist danach dringend nothwendig. Auch in der Versammlung in Leipzig wurde über häufig vorkommende Differenzen aus oben angeführten Gründen berichtet und von P. Wagner ein öfter auszuführender Vergleich des Siebes mit einem Normalsiebe empfohlen.

e) Präcipitirte Phosphate.

Die präcipitirten Phosphate oder Präcipitate werden genau so wie die Rohphosphate untersucht.

B. Untersuchung der Superphosphate.

1. Phosphorsäure in Wasser löslich.

a) Superphosphate bis 20 Proc. wasserlösliche Phosphorsäure.

Die Extraction der Superphosphate soll in der Weise geschehen, dass 20 g Superphosphat in eine Literflasche gebracht, mit 800 ccm Wasser

[1]) Mittheilung von M. Maercker, Chem. Ind. **1890**, 139.

[2]) Chem. CBl. **1889**, 2, 810.

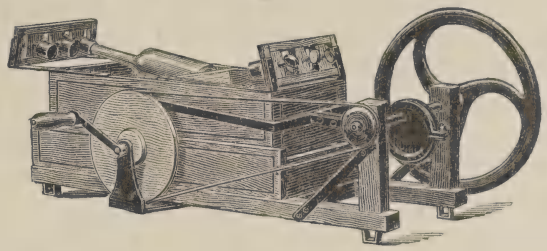
übergossen und 30 Minuten lang fortwährend und kräftig geschüttelt werden. Sodann wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, die gesammte Flüssigkeit kräftig durchgeschüttelt und filtrirt.

Zum Ausschütteln der Superphosphate empfiehlt sich eine mechanisch zu betreibende Schüttelvorrichtung, etwa wie beistehende Figur zeigt[1]).

Von den Lösungen der Superphosphate versetzt man 50 ccm = 1 g Substanz mit 50 ccm der Citratlösung, fügt möglichst schnell 25 ccm vorschriftsmässig bereiteter Magnesiamixtur hinzu und schüttelt $^1/_2$ Stunde aus. Die Filtration kann sofort nach dem Ausschütteln oder nach 2—3 Tagen erfolgen. Die unter diesen Umständen erhaltenen Resultate sind dieselben.

Will man nach der Molybdänmethode analysiren, so verfährt man wie Seite 574 angegeben.

Fig. 69.



b) Superphosphate mit mehr als 20 Proc. wasserlöslicher Phosphorsäure und sogenannte Doppelsuperphosphate.

Bei Doppelsuperphosphaten, die zuweilen grössere Mengen von Pyrophosphaten enthalten, invertirt man 25 ccm = 0,5 g Substanz nach vorherigem Verdünnen mit 50—75 ccm Wasser mit 10 ccm Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. durch einstündiges Erhitzen auf dem Sandbade, übersättigt die restirende, stark saure Lösung mit Ammoniak, säuert mit einigen Tropfen Salpetersäure schwach an, fügt nach dem Erkalten 50 ccm Citratlösung und 25 ccm Magnesiamixtur hinzu und verfährt wie mit Superphosphaten.

Lösungen von Knochenkohlesuperphosphaten zeigen zuweilen nach dem Zusatz der Citratlösung ein mehr oder weniger starkes Opalisiren. Die ohne Rücksicht hierauf in der gewöhnlichen Weise ausgeführten Bestimmungen geben richtige Resultate, da die die Trübung veranlassenden Substanzen selbst durch die besten Asbestfilter gehen.

Bei eisenfreien Superphosphaten ist die maassanalytische Uranmethode zulässig. (Siehe Seite 577.)

[1]) Zu beziehen durch C. Gerhardt, Bonn.

2. Zurückgegangene oder citratlösliche Phosphorsäure. Die Ausführung geschieht nach einer der oben beschriebenen Methoden.

3. Gesammtphosphorsäure. Wie bei den Mineralphosphaten.

4. Für die Feuchtigkeitsbestimmung der Superphosphate werden 10 g der Probe 3 Stunden lang auf 100° erhitzt; der Gewichtsverlust gilt als Feuchtigkeit.

C. Die Untersuchung des Salpeters.

a) Chilisalpeter.

Seine Bestimmung siehe S. 322.

b) Kalisalpeter.

1. Feuchtigkeit. Wie bei Chilisalpeter.

2. Stickstoff. Wie bei Chilisalpeter.

3. Kali. 5 g Substanz werden in 500 ccm Wasser gelöst, davon 25 ccm = 0,25 g in einer Porzellanschale unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne verdampft. Nach Zusatz von 7 ccm Platinlösung bestimmt man das Kali als Kaliumplatinchlorid.

Berechnung:

Gesucht = Procente K_2O (= x)

Gefunden = Kaliumplatinchlorid (= y)

$$x = 77{,}2 \cdot y.$$

D. Die Untersuchung des schwefelsauren Ammoniaks.

1. Feuchtigkeit. 5 bis 10 g Substanz werden im Trockenschrank bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet und aus dem Gewichtsverluste der procentische Gehalt an Feuchtigkeit bestimmt.

2. Stickstoff. 10 g Substanz werden in 500 ccm Wasser gelöst und 50 ccm dieser Lösung entsprechend 1 g Substanz im Destillationsapparate mit Natronlauge destillirt. Als Vorlage dient Normalschwefelsäure, in dieser werden die Procente Stickstoff, resp. Ammoniak durch Titration mit Natronlauge, resp. Barythydrat bestimmt.

Die Destillation geschieht ohne Kühlung.

3. Qualitative Prüfung auf Rhodanverbindungen. Eine wässerige Lösung des Salzes wird mit einigen Tropfen Salzsäure und darauf mit Eisenchlorid versetzt. Bei Gegenwart von Rhodanverbindungen entsteht blutrothe Färbung.

E. Die Untersuchung des Blutmehls und Ledermehls.

1. Feuchtigkeit. 5 bis 10 g Substanz werden im Trockenschranke bis zu constantem Gewichte bei 110° getrocknet und aus dem Gewichtsverluste der procentische Gehalt an Feuchtigkeit berechnet.

2. Stickstoff. 0,5 bis 0,7 g Substanz werden mit Natronkalk unter Vorlage von 25 ccm Normalschwefelsäure verbrannt. Auch kann man den Stickstoff nach Kjeldahl bestimmen.

3. Phosphorsäure. 5 g Substanz werden mit ungefähr 20 g eines feingeriebenen Gemenges von Kalisalpeter und wasserfreiem kohlensauren Natron in gleichen Theilen vermischt und anfangs gelinde, allmählich bis zur Rothglut steigernd im Platintiegel erhitzt. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel in ein Becherglas, übergiesst mit etwa 100 ccm Wasser, bedeckt mit einer Glasplatte und lässt Salpetersäure zufliessen. Hat man so die Schmelze, event. unter vorsichtigem Erwärmen gelöst, so filtrirt man in eine kleine Schale und dampft zur Trockne. Den Rückstand erhitzt man wiederum auf etwa 110° bis 115°, um etwa gelöste Kieselsäure unlöslich zu machen, nimmt wieder mit Wasser und Salpetersäure auf und fällt mit 100 ccm Molybdänlösung.

F. Die Untersuchung des Peruguano.

1. Stickstoff. Der Stickstoff findet sich im Peruguano in drei verschiedenen Formen, und zwar als Ammoniak, Salpetersäure und organische Verbindungen. Dem Gehalte des Guano an salpetersauren Salzen wurde bislang wenig oder gar keine Beachtung geschenkt. In der That war auch bei den früheren Importationen des Guano die Menge der Salpetersäureverbindungen eine so verschwindend kleine, dass sie mit Recht bei der Werthbestimmung des Guano übersehen werden durfte. In neuerer Zeit zeigt sich jedoch auffallenderweise bei Peruguano ein Steigen des Salpetersäure-Stickstoffs. Die heutigen Importationen, welche im Stickstoffgehalte zwischen 8 bis 11 Proc., 5 bis 8 Proc. und 3 bis 5 Proc. schwanken und den Fundorten Pabellon de Pica, Huañillos und Lobos de Afuera sowie Lobos Point entstammen, enthalten dagegen theilweise bis fast zu einem Procent Stickstoff in Form von Salpetersäure, so dass also die Berücksichtigung auch dieser Stickstoffverbindungen unbedingt geboten ist. Besonders sind es die Huañillos- und Lobos Point-Ladungen, welche nicht unerhebliche Quantitäten von Salpetersäureverbindungen enthalten.

a) Gesammtstickstoff. Die sichersten Resultate liefert hier die modificirte Kjeldahl'sche, resp. bei sehr hohem Salpetersäuregehalt die Jodlbaur-Kjeldahl'sche Methode. In manchen Laboratorien kann man sich von der alten Verbrennungsmethode noch nicht trennen. Es ist alsdann die Modification von Ruffle oder Verbrennung nach Will-Varrentrapp mit reichlichem Zuckerzusatz zu empfehlen. Sämmtliche Methoden wurden oben schon näher besprochen.

b) Der Stickstoff in Form von Ammoniakverbindungen wird

wie beim schwefelsauren Ammoniak durck Destillation mit gebrannter Magnesia gefunden.

c) Um den Stickstoff in Form von Salpetersäure zu ermitteln, bringt man in das Destillationsgefäss, nachdem alles Ammoniak vertrieben und der Apparat vollständig abgekühlt ist, etwa die doppelte Menge der angewandten Substanz, in feine Streifchen geschnitten, dünnes Aluminiumblech. Die neue Vorlage wird zweckmässig nach dem Einfüllen der Normalsäure luftdicht mit dem Kühler verbunden und durch ein zweites, im Korke der Vorlage befindliches Rohr mit Hilfe der Bunsen'schen Luftpumpe ein langsamer Strom atmosphärischer Luft gesogen. Die Luft muss, durch das Trichterrohr des Destillationsgefässes gehend, die alkalische Flüssigkeit in diesem passiren, ebenso die Normalsäure in der Vorlage. Man lässt den Apparat in dieser Weise angeordnet etwa 2 Stunden stehen. Die Reduction der Salpetersäure durch das Aluminium in alkalischer Lösung geht langsam vor sich, das gebildete Ammoniak wird durch den Luftstrom in die Vorlage geführt. Nun wird das Destillationsgefäss bei ganz kleiner Flamme noch etwa eine Stunde lang erhitzt und endlich, um das Ammoniak vollständig auszutreiben, noch etwa eine Viertelstunde bei stärkerer Flamme siedend erhalten. Der ganze, aus der Salpetersäure zu Ammoniak reducirte Stickstoff ist nunmehr von der Normalsäure aufgenommen und lässt sich in dieser durch die bekannten Titrationsmethoden ermitteln. Sehr empfehlenswerth ist ferner zur Salpetersäurebestimmung im Peruguano die Methode Schlösing-Grandeau.

d) Der Gehalt an organischem Stickstoff ergiebt sich aus dem Gesammtstickstoff nach Abzug des Stickstoffs in Form von Ammoniak und Salpetersäure.

2. Phosphorsäure. Auch die Phosphorsäure ist im Guano in verschiedenen Formen enthalten, nämlich als bodenlösliche, unlösliche und wasserlösliche Phosphorsäure. Erstere sind in Verbindung mit Kalk, als phosphorsaurer Kalk, letztere in Verbindung mit Kali resp. Ammoniak, als lösliches phosphorsaures Kali und Ammoniak im Guano aufzufinden. Echter Peruguano enthält keine oder doch nur verschwindend kleine Mengen von Eisenoxyd und Thonerdeverbindungen, so dass ein Zurückgehen der Phosphorsäure in dem aufgeschlossenen Peruguano nicht stattfindet.

a) Die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure geschieht wie bei den Superphosphaten.

b) Die Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure geschieht wie bei den Rohphosphaten.

3. Feuchtigkeit. Die Wasserbestimmung im Peruguano wird dadurch erschwert, dass beim Erhitzen des Guano auf 110° ausser dem Wasser sich schon Ammoniakverbindungen verflüchtigen. Es ist daher unumgäng-

lich nothwendig, die Menge der letzteren zu bestimmen, um aus dem gesammten Gewichtsverluste, den der Peruguano beim Trocknen erleidet, den wirklichen Feuchtigkeitsgehalt berechnen zu können.

4. Asche. 5 g Substanz werden in einer Platinschale bei möglichst gelinder Hitze verascht und die Asche gewogen.

G. Die Untersuchung des aufgeschlossenen Peruguano.

1. Stickstoffbestimmung. Der Stickstoff wird wie im rohen Peruguano bestimmt.

2. Lösliche Phosphorsäure. Dieselbe wird wie in den Superphosphaten bestimmt.

H. Die Untersuchung des Knochenmehls.

1. Stickstoff. 1 g Substanz wird unter Vorlage von Schwefelsäure nach der Will-Varrentrapp'schen Methode mit Natronkalk verbrannt, oder der Stickstoff nach Kjeldahl bestimmt.

2. Phosphorsäure. Wie bei den Roh-Phosphaten.

3. Feuchtigkeit. 5 g Substanz werden im Trockenschranke bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet und aus dem Gewichtsverluste der procentische Gehalt an Feuchtigkeit berechnet.

4. Haut und hornartige Stoffe[1]). Von dem gemahlenen, durch ein 1 mm-Sieb geschlagenen, sorgfältig gemischten, im Probeglase mit einem Löffel mehrmals gut durchstochenen Knochenmehle werden 5 g abgewogen und allmählich in einen cylindrischen, ungefähr 30 ccm fassenden, oben offenen, zur Hälfte mit Chloroform gefüllten Scheidetrichter geschüttet, der mittelst eines seitlich eingekerbten Stopfens auf einem Kölbchen sitzt. Nun füllt man den Trichter in raschem Strahle, so dass das am Boden liegende Knochenmehl aufwirbelt, mit Chloroform und lässt nach dem Absitzen den Bodensatz bis nahe an die obenschwimmende Schicht abfliessen, wiederholt dies mit Chloroform, übergiesst dann mit Alkohol, den man durch den Glashahn des Scheidetrichters langsam abtropfen lässt. Die restirende Substanz wird in eine tarirte Glasschale gespült, bei 100° getrocknet und gewogen; die trockne Glasschale darf keinen gelben Fettrand zeigen.

I. Die Untersuchung des aufgeschlossenen Knochenmehls.

1. Stickstoff. Wie im Knochenmehl.
2. Lösliche Phosphorsäure. Wie in den Superphosphaten.
3. Gesammt-Phosphorsäure. Wie bei den Roh-Phosphaten.

---

[1]) Stutzer, Rep. an. Ch., 1885, **5**, 78.

K. Die Untersuchung des Hornmehls, Fischmehls (Fischguano) und Fleischmehls.

1. Stickstoff. 1 g Substanz wird unter Vorlage von Schwefelsäure nach der Will-Varrentrapp'schen Methode mit Natronkalk verbrannt oder nach Kjeldahl untersucht.

2. Phosphorsäure. Wie bei den Roh-Phosphaten.

3. Asche, Sand (Thon). Wie beim Knochenmehl.

4. Feuchtigkeit. Wie beim Knochenmehl.

L. Die Untersuchung der Kalisalze.

1. Wasser. 4—5 g Substanz werden in einem Platintiegel bis zu constantem Gewichte zum schwachen Glühen erhitzt und aus dem Gewichtsverluste der procentische Gehalt an Feuchtigkeit berechnet.

2. Unlösliches. 10 g Substanz werden in einem Becherglase mit ungefähr 100 ccm Wasser gekocht, die Lösung filtrirt und der Rückstand auf einem kleinen Filter so lange mit siedendem Wasser ausgewaschen, als ein Tropfen des Filtrats, auf reinem Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr hinterlässt. Das Filter wird alsdann getrocknet, geglüht und gewogen und aus dem Gewichte der procentische Gehalt an unlöslichen Substanzen bestimmt.

3. Kali. Vergl. Seite 580.

M. Untersuchung der Düngergemische.

(Ammoniak-Superphosphate, Kali-Superphosphate, Kali-Ammoniak-Superphosphate, Salpeter-Superphosphate, Salpeter-Peruguano.)

1. Stickstoff. a) Der Stickstoff ist nur in Form von Ammoniaksalz vorhanden. 10 g Substanz werden in einem Literkolben in Wasser gelöst und von dieser Lösung 100 ccm entsprechend 1 g Substanz im Destillationsapparate unter Vorlage von Schwefelsäure destillirt. Der Inhalt der Vorlage, mit Natronlauge oder Barythydrat titrirt, ergiebt den Gehalt an Stickstoff.

b) Der Stickstoff ist in organischer Form vorhanden. 1 g Substanz wird unter Vorlage von Schwefelsäure nach der Will-Varrentrapp'schen Methode mit Natronkalk verbrannt oder nach Kjeldahl bestimmt.

c) Der Stickstoff ist in Form von Salpetersäure vorhanden. Die Analyse geschieht nach Methode Schlösing-Grandeau oder nach einer der oben angegebenen Methoden.

d) Der Stickstoff ist in verschiedenen Formen vorhanden. Bei der Analyse derartiger Düngergemische werden oben beschriebene

Einzelbestimmungen in Anwendung gebracht. (Vergl. Stickstoffbestimmung im Peruguano.) In den seltensten Fällen wird es vorkommen, dass der Stickstoff in allen drei Formen vorhanden ist, dagegen kommen Mischungen von zwei Stickstoffformen öfter in den Handel. Das Düngergemisch wird zunächst qualitativ auf Salpetersäure und Ammoniak geprüft.

Sind salpetersaure Salze vorhanden, so kann der Gesammtstickstoff nach Methode Jodlbaur-Kjeldahl mit grösster Genauigkeit ermittelt werden.

2. Wasser. 5 g Substanz werden im Trockenschranke bei 110° bis zu constantem Gewichte getrocknet und aus dem Gewichtsverluste der procentische Gehalt an Feuchtigkeit bestimmt.

3. Phosphorsäure. Die lösliche, zurückgegangene und Gesammtphosphorsäure wird wie in den Superphosphaten bestimmt.

4. Kali. Vergl. Seite 580.

Thonanalyse.

Von

Dr. C. Bischof

in Wiesbaden.

A. Die chemische Analyse.

Unter Thon ist dem chemischen Begriffe nach zu verstehen und zwar im engeren Sinne kieselsaures Aluminiumhydroxyd, die amorphe wasserhaltige kieselsaure Thonerde; während Thon im weiteren Sinne als ein wasserhaltiges Aluminiumdoppelsilicat anzusehen ist, bestehend aus kieselsaurer Thonerde mit kieselsauren Erden, Alkalien und Eisen.

Das einfache wie das doppelte Silicat kommt in der Natur in wechselnder Zusammensetzung und als Regel unrein vor. Der Werth des Thones oder seine technische Brauchbarkeit wird ebenso durch dessen äusserst wechselvolle Zusammensetzung und zugleich dessen mannigfachste Verwendungsweise als durch den grösseren oder geringeren Grad der Reinheit bedingt. In technischer Beziehung unterscheidet man bei den Thonen die beiden Hauptbestandtheile: die Thonerde und Kieselsäure (letztere stets in verschiedener Form auftretend) schlechthin von den Flussmitteln (Bittererde, Kalkerde, Eisen und Alkalien), welche letztere oft ausschlaggebend sind.

Gehen wir noch die Bestandtheile der Thone ihrer je maassgebenden Bedeutung nach im Einzelnen kurz durch und knüpfen daran das Wichtigste in theoretischer wie technischer Beziehung mit wenigen Worten an.

1. **Thonerde.** Die Thonerde, welche den Vorzug besitzt, sowohl als Base wie Säure auftreten zu können, ist der werthvollste wie entscheidendste Bestandtheil der Thone. Ihre Menge ist meist maassgebend für die in physikalischer Hinsicht charakteristischen Haupteigenschaften der Thone (Plasticität, Schwinden und was damit im Zusammenhange steht) und zugleich auch für die Schwerschmelzbarkeit wie deren Güte im Allgemeinen. Sie ist nicht nur an sich am schwersten schmelzbar, sondern sie vermehrt auch stets die Schwerschmelzbarkeit der Verbindungen, sie wirkt der Kieselsäure wie den Flussmitteln entgegen. Die Ermittelung

der Thonerde ist für das eigenthümliche Wesen der Thone überhaupt, sowie für Werthstellung in pyrometrischer Beziehung einerseits gegenüber den Flussmitteln und andererseits gegenüber der Kieselsäure entscheidend.

Hinsichtlich der analytischen Bestimmung der Thonerde hat man noch zu unterscheiden zwischen der chemisch gebundenen und der freien, dem Thonerdehydrat.

2. **Kieselsäure.** Ihre Wirksamkeit ist gegenüber der absoluten der Thonerde eine relative und zudem meist eine die Eigenschaften des Thones beschränkende. Sie vermindert die Plasticität und vermehrt die Schmelzbarkeit und namentlich den Einfluss der Flussmittel für hohe Hitzgrade, für geringere kann sie deren Wirkung aufheben, ja die Schwerschmelzbarkeit erhöhen. Die Kieselsäure findet sich in den Thonen in chemischer Verbindung wie mechanisch beigemengt (meist in krystallinischer Form als Sand), und ist besonders in letzterer Beziehung ihre exacte analytische Bestimmung und die weitere Untersuchung der Sandeinschlüsse, oder auch die der Reinheit des Sandes unabweislich. Man hat in früherer Zeit aus mangelnder Einsicht in das Wesen der Thone auf diese Unterscheidung nicht geachtet, und doch ist nicht nur die Sandmenge in einem Thone, aus mehreren technischen Gründen, genau festzustellen, sondern sind es die, wenn auch nicht immer vorfindlichen, unzersetzten Muttergesteinreste, wie sonstige seltnere accessorische Beimengungen, welche darin sich verbergen und einer speciellen Ermittelung sich nicht entziehen dürfen.

Wir kommen zu den sogenannten Flussmitteln, welche oft eine (wenn auch früher überschätzte) einflussreiche Rolle bei den Thonen spielen und wofür das Gesetz der Aequivalenz gilt, d. h. äquivalente Mengen der als Schmelzmittel auftretenden Basen üben auf die Schmelzbarkeit der Thone einen gleichen Einfluss aus.

3. **Magnesia.** Sie tritt als kräftigstes Flussmittel auf, indem z. B. eine gleiche Gewichtsmenge derselben eine doppelt so grosse Wirkung ausübt, als dies bei dem Eisenoxydul und noch mehr als dies bei dem Kali der Fall ist.

4. **Kalk.** Derselbe wirkt als zweitstärkstes Flussmittel. Seine genaue Ermittelung gewinnt noch durch den Umstand an Wichtigkeit, dass eine gewisse Kalkmenge bei den Ziegelthonen für deren Brennfarbe (roth oder gelb) bestimmend ist. Eine allzu grosse Kalkmenge macht ferner einen Thon und selbst zu gewöhnlichen Ziegeln unbrauchbar.

5. **Eisen.** Tritt als Hauptfactor der Färbung der Thone und Verfärbung wie Missfärbung der Thonfabrikate auf. Mit Rücksicht hierauf, sowie auf die unter Umständen besonders nachtheilige pyrometrische Wirksamkeit des Eisens ist dessen exacteste Ermittelung durchaus nicht zu übersehen.

6. **Alkalien.** Sie sind bei den Thonen fast nur als das äquivalent am wenigsten wirksame Kali vertreten und daher als solches in der Regel zu berechnen.

7. **Flüchtige Bestandtheile** resp. Glühverlust. Der Glühverlust besteht meist aus Wasser und organischen Substanzen. Die scharfe Bestimmung des Wassers ist für die Berechnung der Bestandtheile im wasserfreien Zustande, welcher letztere in technischer Hinsicht schliesslich maassgebend ist, nothwendig. Der Kohlengehalt, sofern er ein grösserer, welcher die Plasticität der Thone und deren dichtes Brennen beeinträchtigt, ist zu beachten. Gehört zu den flüchtigen Bestandtheilen (wozu auch Kohlensäure zu zählen) Schwefel, so ist auf die quantitative Ermittelung einer selbst kleinen Beimengung dieses (in Form von Schwefelkies) grossen Feindes der Thone ein besonderes Augenmerk zu richten.

Seltene Beimengungen. Hierzu gehören einzelne Metallverbindungen, deren Vorkommen ein selteneres, wie Mangan, Vanadin, Cer, Titan, Molybdän, Chrom, Kobalt, Blei und auch selbst Gold etc. in verschiedenen Zuständen, worunter z. B. das Vanadin zu den sehr unliebsamen gelblichen oder grünlichen Verfärbungen gebrannter Ziegel Anlass giebt. Unter den Nichtmetallen ist auf Phosphorsäure zu achten.

Hinsichtlich des Gebrauchwerthes in der Technik wären noch anzuführen für den Thon als solchen die Bestimmung der Plasticität wie des Schwindens und der Porosität beim Brennen, was aber hier nur angedeutet werden kann.

Chemische Untersuchungen.

Die chemische Untersuchung kann sein eine nur qualitative oder eine quantitative Analyse und ferner noch im Gegensatz zur empirischen Analyse eine rationelle.

Besteht ein Thon augenscheinlich aus einem Gemenge von Thon und Sand oder sonstigen gröberen verschiedenartigen Theilen, so empfiehlt es sich, zur Vervollständigung vor der chemischen auch die Schlämmanalyse anzustellen, wobei es für den Thonwaarenfabrikant wichtig ist, anzugeben, in welcher Form, Korngrösse und selbst mit Hülfe des Mikroskops, die beigemengten Mineraltrümmer und namentlich der Sand im Thone enthalten sind. Man bedient sich dazu des Schlämmapparates von Schulze und des noch mehr vervollkommneten von Schöne[1]).

Die qualitative Untersuchung hat ihr Augenmerk zu richten auf die in Minimalmengen fast stets vorkommenden und bei quantitativen Bestimmungen mitunter theils übersehenen löslichen Bestandtheile der Thone, wie: Chloride (Kochsalz und Salmiak), Sulfate (Gyps und Eisenvitriol) und Extractivstoffe oder die wohl nie fehlende organische Materie.

[1]) „Die feuerfesten Thone“ S. 76.

Durch Kochen einer grösseren Menge Thones (ca. 25 g) mit Wasser, längeres Absetzen und Filtriren lassen sich die angeführten Substanzen in dem klaren Wasserauszuge mit bekannten Reagentien und Mitteln leicht nachweisen. Durch Digeriren mit Salzsäure werden fast in allen Thonen, wenn auch nicht vollständig, so doch meist reichlich Thonerde und etwas Kieselsäure, das Eisen (auch Mangan), der Kalk, die Magnesia, ein Theil der Alkalien und zuweilen Phosphorsäure ausgezogen.

Beim Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron wird eine reichliche Menge Kieselsäure gelöst, die häufig stark gefärbt erhalten wird.

Werden die Thone andauernd mit wenig verdünnter Schwefelsäure erhitzt, zuletzt bis zur Verdampfung des Hydrats, so wird der thonige Theil vollständig unter Ausscheidung fast aller in demselben enthaltener Kieselsäure zersetzt.

Auf seltenere Metalle, wie oben angedeutet, und etwa zugleich auf Schwefelkies ist die mittelst kohlensauren Alkali aufgeschlossene Thonmasse mit Hülfe der bekannten Reagentien zu prüfen (m. s. unten). Einen praktischen Werth erhält die qualitative Untersuchung erst, wenn damit eine quantitative verbunden wird.

Gang der Thonanalyse des Verfassers.

Bei meinen Thonanalysen wurde nachstehender Gang gewählt. Die Analyse der Thone stellt an den Analytiker in Bezug auf umsichtige wie sorgfältige Ausführung ganz besondere Ansprüche. So ist vorerst die Prüfung der angewendeten Chemikalien in hinreichend grossen Mengen vorzunehmen, und vor allem ist die des destillirten Wassers wegen der grossen Quantitäten, die davon gebraucht werden, nicht zu übersehen. Ferner ist der Einfluss der Geräthe aus Glas und Porzellan, welche ja beide aus denselben Bestandtheilen, wie der zu analysirende Thon, bestehen, ja zu beachten, wesshalb die Anwendung von Platingefässen, soweit das nur irgend angeht, geboten ist.

Von der regelrecht und richtig aus mindestens einigen Kilogramm dargestellten Durchschnittsprobe des lufttrockenen Rohthones oder des vorher geschlämmten Thones werden, nachdem eine hinreichende Menge in dem Achatmörser auf das Allerfeinste zerrieben und dieselbe gesiebt worden ist, 5—6 Portionen von ca. 1—2 g abgewogen[1]).

[1]) Am besten wird ein Durchschnittsmuster des Thones von 50—100 kg gezogen und nach dem Zerkleinern und Mischen diesem erst das zur Untersuchung bestimmte Quantum entnommen. Hat man diese Feinprobe von vornherein in ein gut verschliessbares Glas gebracht, so genügt es, von einem Theil derselben das hygroskopische Wasser durch Trocknen zu bestimmen, und berechnet man dann das zur Analyse angewendete lufttrockene Gewicht auf das Trockengewicht bei

Das hygroskopische Wasser wird durch vorsichtiges längeres Trocknen bei einer Temperatur bis zu 120°, bis zwei 1 Stunde auseinander liegende Wägungen übereinstimmen, ermittelt. Den Totalglühverlust (Constitutionswasser, Organisches und Kohlensäure) findet man durch stärkeres oder (bei grösserem Kohlengehalt) fortgesetzes Glühen unter Sauerstoffzutritt. Ist die Kohlenbeimengung bedeutend, so wird die Probe mit Schwefelsäure und Chromsäure im Kolben nach Ullgreen verbrannt und die sich bildende Kohlensäure gewogen.

Eine neue Portion wird alsdann zur Bestimmung der Kieselsäure mit der 8 bis 10fachen Menge reinen kohlensauren Natrons[1]) nach innigstem vorherigen Mischen im Platintiegel durch allmähliches einstündiges, bis zur völligen Schmelzung gesteigertes Glühen aufgeschlossen. In der mit Wasser aufgeweichten und sorgfältig mit Salzsäure versetzten Masse scheidet sich die Kieselsäure aus der klar werdenden salzsauren Lösung beim Eindampfen ab. Nach völligem Eindampfen im Wasserbade wird die Masse in einem Luftbade unter gelegentlichem Umrühren bei 110° 20—30 Minuten lang erhitzt, dann mit mässig concentrirter Salzsäure durch und durch angefeuchtet und etwa eine halbe Stunde stehen gelassen. Hiernach wird sie auf dem Wasserbade erwärmt und nach Verdünnung 4—5 mal digerirt und decantirt, wobei auf die von der klar abgegossenen Flüssigkeit zurückgebliebene Kieselsäure wiederholt einige Tropfen nicht conc. Salzsäure gegossen werden, alsdann wird die Kieselsäure auf ein Filter gebracht und schliesslich heiss ausgewaschen, bis die angestellte Uhrglasprobe keinen oder keinen grösseren Rückstand als das destillirte Wasser zeigt. Die getrocknete Kieselsäure wird mit dem Filter vorsichtig erhitzt und erst nach beendeter Verkohlung die Temperatur gesteigert. Der noch ziemlich heisse Tiegel wird endlich in den Exsiccator gebracht und, nachdem er abgekühlt, gewogen[2]).

Es darf nicht versäumt werden, die so erhaltene und nach möglichst starkem Glühen wiederholt gewogene Kieselsäure mit Flusssäure zu behandeln, und ist im Falle, dass ein merklicher Rest (von mehreren Milligrammen) verbleibt, derselbe zu bestimmen.

120°. Wurden z. B. 2,000 g eingewogen und dieselben bei 120° getrocknet und nunmehr nur 1,912 gefunden, so sind angewendet nicht 2,000 g, sondern 1,912 g oder berechnet sich für 1 g = 0,956 g.

[1]) Die ausschliessliche Anwendung des schwerschmelzbaren Natriumcarbonats bewirkt, dass das Schmelzen bei höherer Temperatur und, nachdem die deplacirte Kohlensäure entwichen ist, eintritt, wodurch ein Spritzen fast absolut vermieden wird.

[2]) Nach Ludwig lässt sich die Kieselsäure direct nicht vollständig aus der mit kohlensaurem Alkali geschmolzenen Masse abscheiden, ein Theil geht immer in Lösung und muss separat bestimmt werden. Z. anal. Ch. **9**, 321.

Bei vorher stark erhitzten Thonen und namentlich bei sehr heftig gebrannten feuerfesten Fabrikaten ist diese Behandlung der Kieselsäure mit Flusssäure unerlässlich, da alsdann das Aufschliessen mittelst kohlensauren Alkalis ein unvollständiges und sonst die Thonerde um mehrere Procent zu gering bestimmt wird.

Das Filtrat von der Kieselsäure wird stets mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure aufgekocht und nach Finkener zur Fällung der Thonerde nebst dem Eisenoxyd die siedende Ammoniaklösung mit Essigsäure übersättigt, um dann in der kochenden Flüssigkeit sehr vorsichtig den Ueberschuss von Essigsäure mit verdünntem Ammoniak zurückzunehmen. Ein kleiner Ueberschuss von Essigsäure schadet nichts, wenn man stets siedend heiss filtrirt resp. mit siedendem Wasser, dem etwas essigsaures Ammon zugesetzt, ohne Unterbrechung bis zur 20 000 fachen Verdünnung decantirt. Das abgegossene Waschwasser lasse ich sämmtlich durch das Filter laufen und der Thonerdeniederschlag wird schliesslich auf dasselbe gespült, um mit kochendem Wasser das Auswaschen zu beendigen. Man kann sich dabei des Bunsen'schen Schnellfiltrirapparates mit dem besten Erfolge und wesentlicher Zeitersparniss bedienen. Das Auswaschen ist bis zum 12 fachen Volum des Thonerdeniederschlages fortzusetzen und zuletzt das Filtrat stets zu prüfen, ob es frei von Chlormetallen ist.

Das Glühen der Thonerde nebst dem Eisenoxyd geschieht nach vorsichtigem Anhitzen in einer hinreichend heftigen Oxydationsflamme. Die Thonerde wird gleichfalls wiederholt gewogen.

Zur Controle der Reinheit der Thonerde löse ich dieselbe in einem Kolben in dem reichlich überschüssigen[1]) Gemisch Mitscherlich's von 8 Gewichtstheilen conc. Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser. Scheiden sich dabei wollige Flöckchen von Kieselsäure aus, so wird dieselbe abfiltrirt, ausgewaschen und gewogen und deren Gewicht, wenn sie sich mittelst Flusssäure rein erweist, von dem der Thonerde + Eisenoxyd in Abzug gebracht und der oben gefundenen Quantität Kieselerde zugerechnet[2]). Das

---

[1]) Auf 1 g Thonerde sind mindestens 16 g Schwefelsäure zu nehmen.

[2]) Nach Ludwig hält die Thonerde nach der ersten Fällung stets Kieselsäure zurück und muss daher, will man die Thonerde rein abscheiden, nochmals gelöst d. h. doppelt und bei recht starker Verdünnung gefällt werden. Z. anal. Ch. **9**, 321.

In neuerer Zeit hat Meineke diese bei den Thonanalysen, wenn sie nicht beachtet werden, unausbleiblichen Fehler eingehendst und in bestimmtester Weise verfolgt. Meineke ermittelt dabei je die Grösse dieser gewissermaassen dreifachen Quelle von Fehlern, die meist zu Gunsten der Thonerde ausfallen. Zuerst hält die abgeschiedene Kieselsäure Thonerde mit etwas Eisenoxyd zurück, hierauf reisst die mit Ammoniak gefällte Thonerde die in Lösung gegangene Kieselsäure mit nieder, welcher letzteren dann drittens hartnäckig noch ein An-

Filtrat dient dann zur Eisenbestimmung und wird, nachdem der grösste Theil der Thonerde mittelst Kali abgeschieden, das Eisen nochmals in Schwefelsäure gelöst, die Lösung mittelst reinen Zinkes reducirt und mit Chamäleon titrirt. Hierbei ist noch zu beachten, dass man sich möglichst eisenfreier Filter bedient d. h. solcher, die vorher mit verdünnter heisser Salzsäure ausgewaschen worden. Zu einer zweiten Controlbestimmung kann der von der nachfolgenden Alkalienbestimmung abfallende Eisenniederschlag benutzt werden.

Nachdem in dem etwas eingeengten Filtrate von der Thonerde + Eisenoxyd durch Einrühren von Brom in die völlig erkaltete, schwach essigsaure Lösung und Uebersättigen mit hochconcentrirtem Ammoniak etwa vorhandenes Mangan als Dioxyd gefällt und nach raschem Aufkochen sofort abfiltrirt ist, kommen die Erden zur Fällung.

Die Flüssigkeit, welche eingeengt[1]) und übersättigt mit Ammoniak klar bleiben muss, wird rasch aufgekocht und der Kalk heiss mit oxalsaurem Ammon gefällt, nach Eindampfen des Filtrates und Verjagen des Salmiaks die Magnesia mit phosphorsaurem Ammon unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln abgeschieden. Soll das Filtrat noch zur Alkalienbestimmung dienen, so fällt man die Magnesia mit kohlensaurem Ammon (Schaffgott'sche Mischung S. 169) und filtrirt nach 12—24 Stunden das Magnesium-Ammoniumcarbonat ab.

Zur Ermittelung der nicht chemisch gebundenen Kieselsäure oder des Sandes und der Muttergesteinreste, wenn sich solche vorfinden, wird eine neue Portion von ca. 2 g mit einer reichlichen Menge ziemlich concentrirter, reiner (bleifreier) Schwefelsäure wiederholt und andauernd wenigstens 12 Stunden lang in einem nicht zu engen Platintiegel erhitzt, bis die überschüssige Säure fast, aber nicht völlig abgeraucht ist, alsdann gehörig verdünnt und digerirt, das Klare abgegossen, der Rückstand noch mit mässig conc. Salzsäure digerirt und endlich die abgeschiedene

---

theil Thonerde folgt. In 6 verschiedenen Thonen, wofür der zur Bestimmung der Kieselsäure gewählte Gang in seinen Einzelheiten nebst andern recht bemerkenswerthen Manipulationen angegeben wird, wurde so gefunden:

1. In der abgeschiedenen Kieselsäure 0,15 bis 0,33 % Thonerde + Eisenoxyd.
2. In der gefällten Thonerde 0,27 bis 0,54 % lösliche Kieselsäure.
3. In der löslichen Kieselsäure 0,07 bis 0,54 % mitgefolgte Thonerde.

Meineke, Beiträge zur Analyse der Thone. Repert. der Chemie 1887, N. 14.

Der Vollständigkeit wegen vergleiche man noch Bunsen, welcher zuerst auf diese Fehlerquellen bei den Silicatanalysen aufmerksam gemacht hat. Ann. 61, 265.

[1]) Es ist wohl zu beachten, dass dieses Einengen der ammoniakalischen Filtrate in Glas- und Porzellangefässen nur nach vorherigem Ansäuern geschehen darf. Man bedient sich daher, um die hierbei entstehenden Salmiakmengen zu umgehen, besser wie oben erwähnt einer Platinschale.

Gesammt-Kieselsäure (einschliesslich des Sandes) auf einem getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt. Völlig rein ausgewaschen, getrocknet und gewogen, kann dieselbe zur Controle dienen[1]); wird jedoch ein Ueberschuss gefunden, so sind entschieden die weiteren ergänzenden Bestimmungen damit vorzunehmen.

Aus dieser Gesammt-Kieselsäure nebst Einschlüssen, welche vorher nicht zu glühen, sondern bei 100° zu trocknen ist, wird der Sand abgeschieden durch drei- bis viermaliges[2]) Einkochen mit gelöstem, kohlensaurem Natron, bis sich eben ein Salzhäutchen zu zeigen beginnt, aber nicht weiter. Hierauf wird verdünnt und bis zur völligen Klärung stehen gelassen, durch ein Filter decantirt und alsdann vollständig mit heissem Wasser gewaschen.

Nachdem hierauf der ungelöst bleibende Sand in eine Porzellanschale abgespritzt und mit Salzsäure ausgekocht worden, wird er filtrirt, ausgewaschen und gewogen.

Wenn die Alkalien in grösserer Menge vorhanden sind oder man dieselben getrennt bestimmen will, werden 2 g des Thones mit Salzsäure und gasförmiger Flusssäure aufgeschlossen und hierauf mit Schwefelsäure zur Trockene verdampft, wobei kein oder höchstens ein kohliger, aber keinesfalls knirschender Absatz bei nachheriger Lösung in Salzsäure sich zeigen darf. Hierauf werden mit reiner, wenig überschüssiger Aetzbarytlösung die Schwefelsäure, Thonerde, Eisenoxyd wie Magnesia abgeschieden; das Filtrat der Fällungen wird mit kohlensaurem Ammoniak bei gelinder Wärme behandelt. Nach dem Abfiltriren des neuen Niederschlages wird die angesäuerte Flüssigkeit eingedampft, der Salmiak bei gelindem Glühen verjagt, dann der gelöste Rückstand nochmals mit kohlensaurem Ammoniak (Schaffgott'sche Mischung) ebenso behandelt, bis die Chloralkalien rein erhalten werden, worin dann das Kali mittelst Platinchlorid abgeschieden und bestimmt wird.

Im Falle, dass sich Anwesenheit von Titansäure erkennen lässt, wird nach Zersetzung des Thons mittelst Schwefelsäure die Titansäure aus der erhaltenen schwefelsauren Lösung nach starkem Verdünnen und Zusatz von schwefliger Säure durch anhaltendes Kochen in einem Kolben aus gutem böhmischen Glase bei wiederholtem Zusatz von conc. Lösung der schwefligen Säure gefällt. Die schweflige Säure muss das Eisenoxyd zu Eisenoxydul reduciren und so erhalten — sonst fällt leicht Eisenoxyd mit nieder.

Die quantitative Bestimmung des Schwefels ist in einer besonderen

[1]) Zur Berechnung der Kieselsäure dient ein abgewogener aliquoter Theil von dem bei 100° getrockneten Gemenge, welcher scharf geglüht wird.

[2]) Bei sehr sandreichen Thonen setzt man das Kochen mit kohlensaurem Natron so lange fort, bis Salmiak keinen Niederschlag mehr giebt.

grösseren Portion von wenigstens 5 g vorzunehmen. Dieselbe wird mit pulverisirtem chlorsauren Kali und allmählich zugegossener mässig concentrirter Salpetersäure (beide schwefelsäurefrei) gemengt, das Ganze gelinde digerirt und zuletzt gekocht unter wiederholtem Zusatze von Salzsäure, bis alle Salpetersalze zersetzt sind. Die Schwefelsäure wird nach dem Verdampfen des Säureüberschusses in der hinreichend verdünnten Flüssigkeit durch Chlorbarium gefällt.

Die freie Thonerde — auf deren Vorhandensein bei einem gefundenen grösseren Wassergehalte zu schliessen und die je reichlicher sie anzunehmen, um so mehr von Wichtigkeit ist — hat man bis jetzt ermittelt durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, Auslaugen mit Wasser, Abdampfen zur Trockne, hierauf Lösen in Salzsäure und Fällen durch Schwefelammonium.

Abgekürzter aber mehrfach controlirter Gang.

1. **Aufschliessen mit kohlensaurem Natron:** Abscheiden der Kieselsäure durch Salzsäure; Behandeln derselben mit reiner Flusssäure; Rückstand in Salzsäure gelöst; mit Ammoniak gefällt; Niederschlag Thonerde in Abzug gebracht.

Filtrat von Kieselsäure mit Ammoniak versetzt unter Wegkochen des Ueberschusses oder Wegnahme desselben mit Essigsäure in sehr geringem Ueberschuss, in der Siedehitze abfiltrirt, etwas ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, vorgefundene Kieselsäure abgeschieden und wieder ebenso gefällt: Niederschlag Thonerde + Eisenoxyd zur Controle bestimmt.

2. **Aufschliessen mit Flusssäure und Schwefelsäure:** Abdampfen der Schwefelsäure. Lösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak in der bezeichneten Weise; nach mehrmaligem Auswaschen wieder Lösen in Salzsäure und abermaliges gleiches Fällen. Eisenoxyd + Thonerde gewogen, in Schwefelsäure-Mischung gelöst, darin Eisenoxyd mit Chamäleon bestimmt und in Abzug gebracht.

Filtrat von Eisenoxyd + Thonerde eingedampft, Kalk mit Ammoniumoxalat heiss gefällt. Flüssigkeit eingedampft und Ammoniumsalze abgeraucht. Rückstand gewogen als Magnesium- + Kaliumsulfat. Darin Magnesia bestimmt: Kali aus der Differenz.

3. **Aufschliessen mit Schwefelsäure:** Längeres Digeriren in Schwefelsäure, aber nicht bis zur völligen Trockne und hierauf in Salzsäure. Gewogen einen aliquoten Theil und mit Sodalösung wiederholt gekocht. Ausgewaschen, mit Salzsäure gekocht, filtrirt und den Sand gewogen.

Sand endlich mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und darin ev. Thonerde, Eisen und Erden bestimmt und Alkalien aus der Differenz.

Ferner möge noch der abgekürzte Gang folgen, den Richters bei seinen Thonanalysen befolgte.

3—4 g des bei 120° getrockneten Thones werden mit Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen und die auf bekannte Weise aus den Fluormetallen erhaltene salzsaure Lösung der schwefelsauren Salze in drei gleiche Theile getheilt. In dem einen bestimmt man Eisenoxyd und Thonerde, Kalk und Magnesia.

In dem 2. Theile der Lösung wird das Eisenoxyd durch Zink reducirt, mit Chamäleon titrirt und die berechnete Menge Eisenoxyd von dem Gewichte des durch Ammoniak sub 1) erhaltenen Niederschlags in Abzug gebracht. Der 3. Theil der ursprünglichen Lösung dient zur Bestimmung der Alkalien. Schwefelsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia werden zu diesem Behufe durch eine durchaus reine, in geringem Ueberschuss angewandte Lösung von Aetzbaryt gefällt. Das Filtrat wird mit kohlensaurem Ammon bei gelinder Wärme behandelt und der Niederschlag abfiltrirt, die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand zur Verflüchtigung des Salmiaks schwach geglüht und mit Wasser aufgenommen. Die Lösung wird wiederum, zur Entfernung der letzten Spuren gelöst gebliebener Erden, mit kohlensaurem Ammon behandelt, endlich eingedampft und der Rückstand ganz schwach geglüht. Die auf diese Weise rein erhaltenen Chloralkalimetalle werden gewogen und das Chlorkalium vom etwa vorhandenen Chlornatrium durch Platinchlorid getrennt.

Zur Ermittelung der Menge der als Sand vorhandenen Kieselsäure wird 1 g des getrockneten Thones 12 Stunden lang bei 250 bis 300° mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale erhitzt und der Inhalt derselben darauf mit Wasser verdünnt. Die abgeschiedene Kieselsäure wird mit dem Sande abfiltrirt und ausgewaschen. Beide werden mit siedender, ein wenig Aetznatron enthaltender Sodalösung wiederholt behandelt, bis letztere, abfiltrirt, mit Salmiak keinen Niederschlag mehr giebt; der auf diese Weise erhaltene Sand, welcher die etwaigen Mineraltrümmer enthält, wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet geglüht, und gewogen. Die Gesammtmenge der im Thone enthaltenen Kieselsäure wird durch Aufschliessen von 1 g des getrockneten Thones mit kohlensaurem Natronkali u. s. w. auf bekannte Weise bestimmt. Der Gehalt an gebundenem Wasser wird durch Glühen des gleichfalls getrockneten Thones bis zum Constantbleiben des Gewichts gefunden.

Rationelle Analyse.

Nach Seger und Aron[1]) wird der Thon vorerst geschlämmt und zwar in dem oben citirten Schöne'schen Apparate bei einer bestimmten Stromgeschwindigkeit im Schlämmraume, um auf diese Weise die sog. Thonsubstanz von einer Korngrösse von 0,01 mm zu erhalten. Dieselbe wird,

[1]) Notizbl. **1874,** 226 und Zwick, Jahresber. **1878,** 21 und **1879,** 41.

nachdem sie bei 100 bis 130° getrocknet ist, gewogen. Seger behandelt sie alsdann noch mit Salzsäure, um etwaigen kohlensauren Kalk oder auch etwa Eisenoxydhydrat zu entfernen, wäscht aus, trocknet und wägt. Die so vorbereitete Thonmasse wird in einer Platinschale durch 12 bis 15-stündiges Abrauchen mit Schwefelsäure aufgeschlossen. Die Schwefelsäure zersetzt hierbei den Thon unter Ausscheidung von Kieselsäure und verwandelt die Thonerde wie die Flussbasen in Sulfate. Den Kieselsäurerückstand, bestehend aus der chemisch gebundenen, amorphen wie mechanisch beigemengten Kieselerde nebst den darin vorfindlichen, nicht zersetzten Mineraltrümmern, kocht man mit einer Lösung von Natriumcarbonat, welche die amorphe Kieselsäure (der Thonerde vornehmlich zukommend) auflöst und den bezeichneten Gesammtsandgehalt unverändert lässt.

Die Behandlung mit Schwefelsäure und ebenso die mit kohlensaurem Natron wird so oft wiederholt, bis letzteres aus dem Rückstande keine Kieselsäure mehr auflöst, alsdann wird er ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Dieser Rückstand, der nur noch aus dem Quarzsand nebst den etwaigen unzersetzbaren Mineraltrümmern besteht, wird nun wie bei jeder Silicatanalyse aufgeschlossen und in der oben beschriebenen Weise untersucht, resp. Kieselsäure und Basen darin quantitativ bestimmt.

Schliesst man den Rückstand statt mit Alkali mit Flusssäure auf und bestimmt alsdann die Kieselsäure aus dem Verluste, so gestattet, wie Holthof[1]) und Lindenhorst[2]) ausgeführt, dieselbe Probe eine directe Ermittelung der Alkalien.

Seger combinirt dann schliesslich den in Schwefelsäure und kohlensaurem Natron unlöslichen Rückstand in der Weise mit der Gesammtanalyse, dass er unter der Annahme, derselbe enthalte ein Mineral von nur feldspathiger Zusammensetzung, in dem durch Schwefelsäure unzersetzt gebliebenen Rückstand aus der gefundenen Thonerde die Menge der Mineraltrümmer als Feldspath berechnet und ferner aus der sich alsdann ergebenden Menge des Quarzes die übrig bleibende sogenannte Thonsubstanz findet. Die so hypothetisch ermittelten Mineraltrümmer, abgezogen von dem eben bezeichneten unlöslichen Rückstand, geben den Quarz, sowie Mineraltrümmer und Quarz, abgezogen von dem angewendeten geschlämmten Thon, die Thonsubstanz.

Ein künstlich-theoretisches Bild wird so von den „näheren Bestandtheilen“ des Thones gegeben, das aber, abgesehen von den mit dieser Bestimmungsweise (d. h. Zersetzung mit Schwefelsäure) verbundenen und nicht zu verhehlenden grösseren analytischen Fehlerquellen[3]) von dem

[1]) Notizbl. **1876**.

[2]) Thonind.-Z. **1878**, 49.

[3]) Es fehlt dabei namentlich an einer Controle der durch Schwefelsäure er-

wirklichen sehr abweichen wird, wenn die Mineraltrümmer nicht unalterirter Feldspath, sondern von anderer und möglicher Weise recht verschiedener Natur sind.

Geeigneter erscheint es daher, in der Elementaranalyse des Thones die fernerhin gefundenen Bestandtheile positiv in der Art anzugeben, dass man in der Gesammtkieselsäure auf Grund des Aufschlusses mit Schwefelsäure und Auskochen mit kohlensaurem Natron die chemisch gebundene Kieselsäure (in den Thonbestandtheilen), ferner den Sand incl. den etwa vorfindlichen Mineraltrümmern sowie mittelst weiteren Aufschliessens die Componenten der letzteren mit Ausnahme der Kieselsäure, also Thonerde, Eisen, Erden, Alkalien im Einzelnen ermittelt und in Procenten angiebt, d. h. für 100 Theile Sand berechnet, und so ein analytisch gleiches und insofern positives Bild von dessen Beimengungen erhält, welches auf das pyrometrische Verhalten in bestimmter Weise schliessen lässt. In dem nicht so seltenen Falle, wo keine Mineraltrümmer oder nur unbestimmbare Spuren gefunden werden, d. h. der Sand rein ist, ergiebt sich die absolute Menge des Quarzsandes.

B. Pyrometrische Prüfungsmethoden.

Der pyrometrischen Bestimmung kommt besonders für die feuerfesten Thone, vornehmlich wegen ihres immerhin maassgebenden unmittelbaren Resultats, die erste Entscheidung zu, wesshalb die dabei befolgten Methoden noch aufgeführt werden sollen.

Die Prüfung der Schmelzbarkeit oder vielmehr Schwerschmelzbarkeit der Thone richtet sich sowohl nach dem dabei gesteckten Ziele, als auch theilweise nach den Anforderungen, die an den zu untersuchenden Thon gestellt werden. Die Untersuchung ist meist nur in relativer Weise oder in Beziehung zu den genannten Vorfragen anzustellen. Ist das Ziel ein bloss annäherndes, will man wissen, welche Stellung im Grossen und Ganzen ein Thon hinsichtlich seiner Schmelzbarkeit einnimmt, so kann man sich der directen Bestimmungsweise oder des unmittelbaren Versuchs bedienen, d. h. der Thon wird als solcher, sei es im Rohzustande oder zweckdienlich vorbereitet, doch ohne fremdartigen Zusatz, der entscheidenden Prüfungshitze ausgesetzt. Besonders in dem Falle, wo man ein negatives Resultat erwartet, kann so die Prüfung vor dem Löthrohr hinreichen, welche die wenig schwerschmelzbaren und keinenfalls mehr zu den hochfeuerfesten zu rechnenden Thone schon bestimmt angiebt. Es ist dabei erforderlich,

---

reichten jedesmaligen vollständigen Zersetzung. Es ist daher immer zugleich anzugeben, welcher Feldspathgehalt der gefundenen Thonerde und welcher den direct bestimmten Alkalien entspricht.

dass der Thon in Form feiner und dünner Schuppen, welche durch Aufstreichen des flüssigen Thonbreies auf ein gefettetes Papier sich herstellen lassen, angewendet wird.

Sind die Anforderungen grössere, so ist nothwendig weiter zu gehen. Die Hitze, die das Löthrohr giebt, nimmt man etwa einen sehr kleinen Punkt der Oxydationsflamme aus, muss man vertauschen mit der intensiveren und anhaltenderen im Schmiedefeuer, oder sind die Ansprüche noch mehr gesteigerte, so muss man zur Schweissglühehitze (Aussetzen der Proben auf irgend einer Schweissofenbrücke) oder dem bis jetzt für das Höchste gehaltenen Porzellanfeuer in seinem stärksten Vollbrande oder endlich zur unanfechtbar controlirten Platin-Schmelzhitze übergehen.

Als Probekörper können dabei dienen das trockne Thonpulver oder beliebig geformte Versuchsobjecte, gebildet am besten aus gleichen Theilen des ungebrannten und gebrannten Thones. Der Töpfer formt sich ein Thonblatt, welches er nur an zwei Seiten unterstützt, und achtet darauf, ob eine Krümmung desselben in Folge von Erweichung eintritt. Andere formen sich einen Thonstab oder irgend ein Gefäss und prüfen so die Thone in ähnlicher Weise. Dr. Otto fertigt von den zu prüfenden Thonen je zwei Steine von denselben Dimensionen an und setzt die so erhaltenen 4 Probesteine kreuzweise in einem Sefström'schen Ofen einer hohen Temperatur aus, beobachtend deren grösseres oder geringeres Abschmelzen.

Ist ferner das Ziel ein höheres, welches ein System oder eine Classification verfolgt oder selbst ein wissenschaftliches, so reicht die directe Bestimmungsweise[1]) nicht aus, und wir müssen unsere Zuflucht zur indirecten nehmen, es müssen Zusätze zur Vermittelung oder zur Erlangung bestimmter, einheitlicher, unter sich vergleichbarer Anhaltspunkte gewählt werden.

Drei Methoden können dabei in Anwendung kommen, je nach den Substanzen, Kieselsäure, Thonerde oder ein Gemenge von beiden, die gewissermaassen als Titrirmittel für den zu bestimmenden Thon dienen. Die zu prüfenden Thone werden damit in bestimmten Maass- oder Gewichtsverhältnissen versetzt und hierauf die aus diesen Gemengen geformten Proben geglüht. Als älteres Verfahren des Verf. besteht so die Quarzmethode, wobei reines Quarz- oder Bergkrystallpulver den Maassstab zur

[1]) Die Veränderungen, welche die Thone in höheren Temperaturen erleiden, lassen sich nicht auf ein einfaches, stetig in höherem oder geringerem Grade zu- oder abnehmendes Kennzeichen beschränken. Es geben verschiedene Thone auch verschiedene Glüherscheinungen, die unter einander sich nicht vergleichen lassen, abgesehen davon, dass zwei Thone je nach dem Hitzgrade, dem sie unterworfen werden, sich bald gleich, bald verschieden, ja gar widersprechend verhalten können. Cfr. d. Verf.: „Auffallende pyrometrische Erscheinungen". Notizbl. 1877, H. III.

vergleichenden Bestimmung der Schwerschmelzbarkeit abgiebt. Je leichtflüssiger ein Thon, um so mehr Quarz wird zur Prüfung gebraucht, und je strengflüssiger er ist, um so weniger. Die verbrauchte Menge Quarz, wodurch ein bestimmter Grad der Schwerschmelzbarkeit erreicht wird, dient als Maass für die Feuerfestigkeit des Thones. Die Quarzmethode ist gewissen Beschränkungen unterworfen und namentlich, was die Prüfungshitze angeht[1]).

In ähnlicher, aber hinsichtlich der Steigerung der Prüfungs-Temperatur in verhältnissmässig unbeschränkter Weise kann statt Quarz Thonerde genommen werden: die Thonerdemethode. Die Thonerde ist sehr wirksam, sie steigert rasch die Schwerschmelzbarkeit eines Thones, d. h. kleine Mengen davon sind entscheidend, wodurch aber andererseits geringe pyrometrische Differenzen nicht mehr messbar werden, und die Methode mit Verengerung der Messscala und Steigerung der unvermeidlichen Fehlerquellen an Schärfe einbüsst.

Das Gemenge aus Kieselsäure und Thonerde bietet ein beträchtlich massenhafter anwendbares Titrirmittel dar, wodurch nicht bloss der Einfluss der Fehlerquellen wesentlich vermindert, sondern auch gewissermaassen der Maassstab ein grösserer oder vielmehr die Ablesungsscala eine längere wird, und deren Grade an Zahl wie an Deutlichkeit gewinnen. Die beiden Stoffe, wovon für die Kieselsäure[2]) am besten Bergkrystall, oder aus klarer Wasserglaslösung mittelst überschüssiger Salzsäure gefälltes und vollkommen ausgewaschenes Siliciumoxyd, und für die Thonerde[2]) chemisch reine, aus höchst eisenfreiem Ammoniakalaun oder auch aus gereinigter Kryoliththonerde durch wiederholte Fällung mit Ammoniak und gleichfalls nach vollständigem Auswaschen gewonnene zu nehmen sind, werden als feines Pulver zur Verjagung alles Hydratwassers unter ganz allmählicher Steigerung der Hitze in den nur halbgefüllten und gut verschlossenen Tiegeln in einem Windofen stark geglüht, um schliesslich in gleichen Gewichtstheilen abgewogen zu werden. Das Gemenge verträgt, wenn beide Erden völlig rein sind, annähernde Platin-Schmelzhitze, ohne Zeichen von Schmelzung erkennen zu lassen.

Mischung. Behufs höchst inniger Mischung werden die beiden durch das bezeichnete Glühen lose verdichteten Prüfungskörper in der Achatschale zerdrückt und durcheinander gerieben, hierauf in kleinen Portionen mit Wasser angemacht und als steifer Brei anhaltend mit dem Platinspatel durcheinander geknetet, bis sich daraus kleine Kuchen formen lassen.

---

[1]) Cfr. d. Verf.: „Die feuerfesten Thone". S. 97.

[2]) Die Kieselsäure darf, mit Flusssäure behandelt, nicht den mindesten Rückstand geben, und ist die Thonerde zu prüfen auf Freiheit von Schwefelsäure, Kieselsäure, Eisen und Alkalien.

Diese Kuchen in beliebiger Form werden getrocknet, hierauf zerrieben und das erhaltene Pulver über der Lampe geglüht, worauf die fertige Prüfungsmasse in einer mit einem Gummistopfen verschliessbaren Flasche aufbewahrt wird.

Darstellung der Proben. Eine kleine, einer sorgfältig dargestellten Durchschnittsprobe entnommene Menge von höchstens 1 g des zu prüfenden Thones wird in dem Achatmörser mehr zerdrückt als zerrieben, hierauf stark, wenigstens 10 Minuten, über der Lampe geglüht, dann im Chlorcalciumglase abgekühlt, wonach mehrere Portionen von je 0,1 g abgewogen werden. Zu einer jeden solchen Portion fügt man das gleichfalls völlig trocken abgewogene Normalgemenge in ein- bis zehnfachem Gewichtsverhältnisse. Zum Zwecke der innigsten, vollkommensten Mischung eines jeden neuen Gemenges wird genau so, wie oben bei Darstellung des Normalzusatzes angegeben, verfahren. Die Gemengtheile werden in der Achatschale durcheinander gerieben und alsdann mit Wasser zu einem dünnen Brei angemacht, welchen man mit dem Platinspatel andauernd um- und durchknetet, bis die Masse hinreichend angetrocknet ist, um Proben resp. kleine Cylinderchen oder andere geometrische Figuren daraus formen zu können. Diese werden mit Nummern bezeichnet und zwar auf den Kreisflächen mit der des bezüglichen Thones und auf der Seite mit der dem jedesmaligen Normalzusatze entsprechenden. Nachdem alsdann die Proben gut und scharf ausgetrocknet worden sind, um ein späteres Springen zu verhüten, werden sie schliesslich der Prüfungshitze unterworfen.

Wie bei der Quarzmethode wird auch hier, je leichter schmelzbar ein Thon ist, um so mehr von dem Gemenge der kieselsauren Thonerde verbraucht, um einen angenommenen Normalgrad der Schmelzbarkeit oder auch Unschmelzbarkeit, selbstredend stets für dieselbe oder nur in engen Grenzen schwankende Prüfungshitze, zu erreichen.

Als solchen Normalgrad oder vielmehr als Kriterium dafür empfiehlt sich wegen der objectiven Markirung eine bestimmte Kennzeichnung der Unschmelzbarkeit. Der bekannte Unterschied, welcher zwischen dem Bruche des Porzellans und dem der Fayence besteht, eignet sich zu einem präcisen Unterscheidungsmerkmale. Die Fayence mit der erdigen, der feuchten Lippe anhängenden oder Flüssigkeit einsaugenden Bruchfläche ist sofort unverkennbar charakterisirt gegenüber dem Porzellan mit dem halbglasigen, wasserdichten und Wasser nicht einlassenden Bruche. Ist das Auge etwa bei Uebergängen von dem einen Zustande in den andern zweifelhaft, so entscheidet ein Tröpfchen gefärbter Flüssigkeit, wozu die mit Tinte gefüllte Schreibfeder das allereinfachste Mittel bietet. Hat man z. B. einen gewöhnlichen feuerfesten Thon mit der einfachen, zweifachen, u. s. w. bis zehnfachen Menge des Normalgemenges versetzt und

die verschiedenen entsprechend numerirten Proben der annähernden Platinschmelzhitze ausgesetzt, so wird eine Reihe erhalten, wovon nach dem Glühen die Proben mit dem geringen Zusatze porzellanartig dicht und die mit dem höheren Zusatze erdig sind. Schlägt man die Proben behufs Prüfung mit der gefüllten Feder durch, so lässt sich auf ersteren eine scharf markirte Linie ziehen, ohne irgend ein Einsaugen wie bei Fliesspapier zu zeigen; bei letzteren hingegen, den zusatzreichern, zieht die Tinte ein, sie giebt einen sogenannten unreinen, blasser gefärbten Strich. Den Uebergang dazwischen bildet noch unterscheidbar der klatschende, aber nicht oder kaum abgeblasste Strich, ähnlich frischen Schriftzügen, welche flüchtig mittelst Abpressen kopirt sind. Der Tintenstrich des erdigen Bruches ist wohl und besonders zu unterscheiden von demjenigen, welcher bei einer porzellanartigen, aber löcherigen Masse sich ziehen lässt. Hier wird auch die Flüssigkeit eingesogen; eine Täuschung jedoch in dieser Hinsicht vermeidet man einfach durch ein wiederholtes Bestreichen mit der Feder, nachdem der erste Strich eingetrocknet ist. Bei den löcherigen Proben findet alsdann kein weiteres Eindringen statt, während bei der erdigen ein Einsaugen noch wahrzunehmen.

Glühen der Proben. Das Glühen der Proben geschieht am geeignetsten in dem Deville'schen Ofen[1]), wobei auf eine grösstmögliche Gleichmässigkeit der vorzunehmenden einzelnen Operationen zu achten ist, so hinsichtlich der Luftzuführung, die durch ein angebrachtes Manometer zu controliren ist, des Brennmaterials, des Schürens, des Glühtiegels und dessen Stellung wie dessen äusseren und inneren Dimensionsverhältnissen. Sehr empfehlenswerth ist dabei, sich einer Controlprobe zu bedienen, so z. B. eines Gemenges aus 1 Gewichtstheil reiner Thonerde mit 1, $1^2/_{10}$ und $1^4/_{10}$ u. s. w. Gewichtstheil reiner Kieselsäure und je das Gemenge mit 1 Gewichtstheil des besten feuerfesten Thones versetzt, woraus dann zuletzt Proben geformt werden. Mit Hülfe dieser Pyroskope lässt sich aus deren Veränderung nach dem Glühen, namentlich aus der Stellung gegeneinander, der je erreichte Hitzgrad sehr bestimmt kennzeichnen und so unzweideutig documentiren. Mit den hierbei zu erlangenden maassgebenden Glüherscheinungen muss man als Vorbedingung sich durch mehrmals wiederholte Glühversuche ebenso genau als sicher vertraut gemacht haben.

Zur Controle über die Gleichmässigkeit der Hitze oder deren Verschiedenheit an verschiedenen Punkten im Innern des Prüfungstiegels ist

---

[1]) Der von dem Verf. abgeänderte und zu diesen Glühproben besonders hinsichtlich der geeignetsten Verhältnisse der Wand- und Schachtstärke und dessen Höhe auf Grund zahlreicher Versuche ausprobirte Deville'sche Ofen findet sich beschrieben in der Töpfer- und Ziegler-Zeitung 1884, No. 45.

das einfachste Mittel, Proben derselben Art gleichsam als Wächter an verschiedenen Stellen anzubringen. Endlich ist für eine solche vergleichende Methode das Resultat ein um so verlässlicheres, je mehr es auf der gleichzeitigen Uebereinstimmung mehrerer und abgeänderter Vergleichsmomente fusst. Eine wiederholte zusammenfallende Uebereinstimmung derselben Merkmale gestattet, sichere Schlüsse zu ziehen, wohin namentlich gehört, der pyrometrischen Beurtheilung stets zwei verschiedene bestimmt controlirte Hitzgrade zu Grunde zu legen, d. h. ausser einem höheren, untrüglich entscheidenden, auch wenigstens einen oder selbst mehrere mässig geringere Hitzgrade[1]).

Weiterhin lässt sich unter den aufgezählten Methoden für die Praxis gewissermaassen ein Mittelweg einschlagen. Man bestimmt mittelst der letztgenannten Methode gewisse allgemeiner bekannte Thone, welche gleichsam als Marksteine oder Normalthone[2]) festgestellt werden, und vergleicht nun in Feuer irgend einen fraglichen Thon mit diesen, indem hiermit gleichzeitig die Proben der bekannten Normalthone einem bestimmten, keinenfalls zu geringen, doch bei den pyrometrisch höher stehenden Thonen mehr zu steigernden Hitzgrade als bei den pyrometrisch niedriger stehenden unterworfen werden und beobachtet wird, mit welchem der Normalthone der zu prüfende Thon zusammenfällt oder welchem er sich mehr oder weniger nähert. Selbstredend sind dabei ebenso wie vorhin die genannten Vorsichtsmaassregeln beim Glühen sowie die angegebenen Controlirungen und das Uebereinstimmen je verschiedener, absichtlich abgeänderter Vergleichsmomente, sowie das Aussetzen der Proben verschiedenen Temperaturen in gleicher Weise streng zu beachten. Man schliesst bei diesem Verfahren ganz eigentlich aus dem Bekannten auf das Unbekannte, wobei, eine je grössere Sicherheit man sich in der Beobachtung der einzelnen Glüherscheinungen durch umfassende Vorübung mit den aufgestellten Normen verschafft hat, um so zutreffender der Schluss oder das Urtheil ausfallen wird.

---

[1]) Cfr. d. Verf.: das citirte Buch S. 97.

[2]) Cfr. dasselbe Buch S. 46 bis 59.

Thonwaaren.

(Porzellan, Steingut, Steinzeug, Töpfer- und Ziegelwaaren.)

Von

Prof. Dr. H. Seger, Berlin.

Die Erzeugnisse der Thonwaaren-Industrie sind je nach dem dazu verwendeten Rohmaterial und der Glasur, ihrer Decoration etc. so verschiedenartige, dass ich, ehe ich zu der Besprechung der Untersuchung derselben übergehe, erst eine Uebersicht der Charaktere hier geben will. Von den vielfachen Classificationen von Thonwaaren will ich hier nur eine der in Deutschland am meisten verbreiteten, die von Knapp, wiedergeben.

I. Dichte Thonwaaren, mit muschligem, dicht gefrittetem Bruch.

A. Porzellan.

1. Glasirtes Porzellan.

a) Echtes oder hartes Porzellan. Eine gleichsam geflossene, durchscheinende, sehr klingende, weisse, gleichartige, strengflüssige, mit dem Messer nicht ritzbare Masse. Besteht aus einem unschmelzbaren, plastischen Kaolin und unbildsamen Flussmitteln (Feldspath mit einem Zusatz von Gyps, Kreide und Quarz) und einer dem Flussmittel ähnlichen Glasur (Feldspath, Kaolin, Quarz, Porzellanscherben, Gyps oder kohlensaurem Kalk, nicht aber mit Zusatz von Blei- und Zinnoxyd).

Das Garbrennen der Masse erfolgt mit dem Aufbrennen der Glasur in einer Operation.

b) Fritten- oder weiches Porzellan.

α) Französisches oder eigentliches Frittenporzellan; nur uneigentlich zu den Thonwaaren gehörig, ist ein unvollkommen geflossenes Alkali-Erdsilicat ohne Thonzusatz, mit bleihaltiger Glasur.

β) Englisches, weiches oder Knochenporzellan, zusammengesetzt aus Kaolin und weissbrennenden, plastischen Thonen (Pfeifenthon) mit Zusatz von Flussmitteln (Feuerstein, Cornishstone, Gyps, Knochenasche). Masse und bleiische und borsäurehaltige Glasur wird zum Unterschiede vom echten Porzellan stets in zwei Operationen aufgebrannt.

2. **Unglasirtes Porzellan.** Statuenporzellan oder Bisquit.
   a) Echtes unglasirtes Porzellan.
   b) Parian, parisches Porzellan, Statuenporzellan, aus einer dem englischen Porzellan ähnlichen, aber strengflüssigen Masse.
   c) Carrara, eine zwischen Steinzeug und Parian stehende Masse, etwas weisser und weniger durchscheinend als Parian.

B. **Steinzeug.** Dichte klingende, feinkörnige, weisse oder gefärbte Masse, mit oder ohne Glasur, nur an den Kanten oder gar nicht durchscheinend und in seinen weissen Varietäten sich dadurch vom Porzellan unterscheidend.

1. **Glasirtes Steinzeug.**
   a) Weisses, porzellanartiges Steinzeug, aus plastischem, sich weissbrennendem, weniger feuerbeständigem Thon mit Zusatz von Kaolin und Feuerstein. Als Flussmittel ein feldspathartiges Mineral. Die durchsichtige Glasur enthält Borax und Bleioxyd. Es unterscheidst sich vom Porzellan durch die mangelnde Durchscheinheit.
   b) Gemeines Steinzeug. Aus dem bei starker Hitze ohne Zusatz von Flussmitteln stark frittenden, nicht völlig feuerfesten, plastischen, mehr oder weniger gefärbten Thon (Pfeifenthon), welcher beim Brennen wenig schwindet und als Mittel gegen die Schwindung wohl einen Zusatz von feinem Sand oder von Scherben gebrannten Steinzeugs erhält; die Salzglasur aus kieselsaurem Thonerde-Natron bestehend.

2. **Unglasirtes Steinzeug,** weiss oder gefärbt.

II. Poröse Thonwaaren. Erdig im Bruche, an der Zunge hängend, undurchsichtig.

C. **Fayence.**

1. **Feine Fayence** mit durchsichtiger Glasur. Etwas klingend mit durchsichtiger, bleiischer, auch borsäurehaltiger Glasur.

2. **Ordinäre Fayence.** Ein sich gelblich brennender Töpferthon oder Thonmergel, mit undurchsichtiger, weisser oder gefärbter, zinnhaltiger Glasur.

D. **Gemeine Töpferwaaren** aus gewöhnlichem Töpferthon oder Thonmergel, welcher sich farbig brennt, weich und porös. Glasur meist bleiisch, durchsichtig oder undurchsichtig oder gefärbt.

E. **Ziegel** aus unreinem, gefärbtem oder sandigem Thon, meist mehr oder weniger ungleichartig im Bruche, gefärbt, wenig klingend, mehr oder weniger feuerfest, selten glasirt.

Wie auch die zur Herstellung von Thonwaaren benutzten Materialien beschaffen sein mögen, immer wird man bei der Untersuchung einen einheitlichen Gang einschlagen müssen.

Zur Untersuchung ungebrannter Massen lassen sich dieselben, eventuell nach dem Zerreiben im Porzellanmörser, jeder Zeit gut vorbereiten. Gebrannte Massen müssen erst durch Abschleifen oder Abklopfen von allen Glasurtheilen befreit werden, dann im Stahlmörser zerkleinert und auf's Feinste zerrieben werden. Von aufgebrannten Glasuren stellt man sich zunächst Dünnschliffe dar, von denen alle Massentheilchen abgeschliffen werden, entfernt von diesen die organischen Klebmittel durch Kochen mit Natronlauge und absolutem Alkohol und pulvert diese darauf fein.

Chemische Analyse.

Es kommen bei dieser folgende Stoffe in Betracht: Kieselsäure (bei Glasuren auch Borsäure, Bleiweiss und Zinnoxyd), Thonerde (Phosphorsäure), Eisenoxyd, Eisenoxydul, Kalk, Magnesia, Kali, Natron, ferner zuweilen Manganoxyd, Schwefelsäure (Schwefelkies), Kohlensäure.

Kieselsäure. Lässt sich ein Thon, eine Masse oder Glasur, wie es gewöhnlich der Fall ist, nicht durch einfaches Kochen in Salzsäure oder Salpetersäure aufschliessen, so schmilzt man zunächst etwa 1—2 g der Substanz mit der 4—5 fachen Menge von kohlensaurem Kali-Natron im Platintiegel ein. Sobald die Kohlensäureentwickelung in der geschmolzenen Masse aufgehört hat, erweicht man die Schmelze vollständig in einer Platin- oder Porzellanschale mit Wasser, versetzt dann mit einem Ueberschusse von Salzsäure, dampft zur völligen Trockne ab und erhält die Schale im Luftbade einige Zeit bei 120° C., bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Der Rückstand wird dann mit Salzsäure getränkt, mit Wasser verdünnt, nach dem Erhitzen in einem halben Literkolben abfiltrirt und ausgewaschen. Der Aufschluss soll sich in Salzsäure immer klar ohne Rückstand auflösen, was nur dann geschieht, wenn man nicht zu viel (Fresenius und Bischoff geben an 10 Th.) kohlensaures Kali-Natron zum Aufschluss verwendet und nicht zu lange und zu hoch er-

hitzt. Ist die Lösung in Salzsäure nicht klar erfolgt, so ist die Kieselsäure immer auf ihre Reinheit zu prüfen. Es geschieht dies durch Versetzen mit Flusssäure und einem Tropfen Schwefelsäure, Abdampfen und Glühen. Es darf dann kein Rückstand bleiben, der eventuell, wenn vorhanden, als Thonerde zu berechnen ist.

Ist zu gleicher Zeit Bleioxyd oder Zinnoxyd in der Masse, so versetzt man das kohlensaure Kali-Natron mit einem kleinen Zusatz ($^1/_{20}$—$^1/_{50}$) von Kalisalpeter und behandelt den Aufschluss mit reiner Salpetersäure, verfährt sonst so wie bei der Behandlung mit Salzsäure. Das Bleioxyd geht dann in die Lösung, das Zinnoxyd aber bleibt unlöslich bei der Kieslesäure und wird mit dieser zusammen gewogen. Nach der Wägung wird das Gemisch von Kieselsäure und Zinnoxyd mit Flusssäure und Schwefelsäure übergossen, die Kieselsäure damit verdampft und das Zinnoxyd nach starkem Glühen gewogen.

Aus der Lösung der Metalloxyde wird dann das Bleioxyd durch einen Schwefelwasserstoffstrom ausgefällt, ausgewaschen, und entweder im Reductionstiegel mit Schwefelblumen im Wasserstoffstrom geglüht und als Pb S gewogen, oder mit Salpetersäure oxydirt, mit verdünnter Schwefelsäure, zuletzt mit Alkohol das $Pb_2 SO_4$ ausgewaschen und nach schwachem Glühen und Wiederbefeuchten mit Schwefelsäure und Salpetersäure und nochmaligem Erhitzen gewogen.

Die Thonerde wird in einem Theil des auf 500 ccm gebrachten Filtrats von der Kieselsäure zusammen mit dem Eisenoxyd (200 ccm) mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak ausgefällt, dann so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis das überschüssige Ammoniak verdampft ist, abfiltrirt und ausgewaschen. Der Niederschlag ist immer, da er alkalihaltig ist, nochmals in Salzsäure aufzulösen und nochmals auszufällen. Er ergiebt nach starkem Ausglühen die Summe von Thonerde + Eisenoxyd.

Um das Eisenoxyd zu bestimmen, werden weitere 100 ccm der Lösung mit Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Salzsäure aus der Flüssigkeit entwichen ist. Darauf wird die Lösung etwas verdünnt, in einem Glaskolben mit einem amalgamirten Zinkstabe, um welchen ein Platindraht oder Blechstück gewickelt ist, unter mehrstündigem mässigen Erhitzen reducirt, bis ein Tropfen davon, in einen Tropfen Rhodankalium gesetzt, diesen nicht mehr roth färbt und darauf mit übermangansaurem Kali das gebildete Eisenoxydul austitrirt.

Ist eine Masse (wie beim englischen Porzellan) phosphorsäurehaltig, so ist die Phosphorsäure bei der Thonerde und dem Eisenoxyd und wird mit diesen zusammen gewogen. Es ist alsdann eine besondere Phosphorsäurebestimmung erforderlich. Zu dem Zwecke werden 100 ccm der sauren von Kieselsäure freien Lösung mit molybdänsaurem Ammoniak gefällt.

Der gelbe Niederschlag wird abfiltrirt und ausgewaschen und darauf in wässerigem Ammoniak gelöst. Aus dieser Lösung wird alsdann die Phosphorsäure durch schwefelsaures Magnesia unter Zusatz von etwas Salmiak und viel Ammoniak ausgefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia nach dem Glühen gewogen. Die Menge der Phosphorsäure ist dann von der erst erhaltenen Menge Thonerde, Eisenoxyd + Phosphorsäure abzuziehen.

Ist die Thonerde und Eisenoxyd resp. Phosphorsäure aus der Lösung ausgefällt, so wird der Kalk aus derselben durch oxalsaures Ammoniak in schwach ammoniakalischer Lösung gefällt. Darauf erfolgt die Fällung des eventuell etwas einzuengenden Filtrates nach Versetzen mit etwa $^1/_4$ des Volumens concentrirter Ammoniakflüssigkeit mit phosphorsaurem Natron zu phosphorsaurer Ammoniakmagnesia, welche nach dem Glühen unter Zusatz eines Tropfens Salpetersäure, um leicht darin zurückgehaltene Kohle zu entfernen, als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen wird.

Zur Bestimmung der Alkalien ist immer eine besondere Probe erforderlich. Es werden etwa 2 g Substanz unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure mit reiner Flusssäure übergossen und dadurch die Kieselsäure (eventuell auch Borsäure) entfernt. Nach dem Abdampfen der überschüssigen Flusssäure und von Kiesel- oder Borfluorwasserstoff wird erhitzt, bis der grösste Theil der Schwefelsäure abgeraucht ist.

Darauf werden die Salze in kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure aufgelöst, Thonerde und Eisenoxyd durch Ammoniak, bei Anwesenheit von Bleioxyd durch Schwefelammonium, der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak ausgefällt, filtrirt und ausgewaschen.

In dem Filtrat finden sich dann nur die Alkalien und die Magnesia vor.

Das Filtrat wird nun in einer Platinschale zur Trockne eingedampft, die vorhandenen Ammoniaksalze durch Glühen verjagt, der Salzrückstand in möglichst wenig Wasser aufgenommen und durch Zusatz von Schaffgot'scher Lösung die Magnesia ausgefällt. Nach mindestens 12stündigem Stehen wird abfiltrirt, mit Schaffgot'scher Lösung ausgewaschen, das überschüssige, kohlensaure Ammoniak durch Erhitzen nicht über etwa 70° C. verdunstet, der Rückstand wieder ausgeglüht, in Wasser gelöst, in einen grossen Platintiegel filtrirt, abgedampft und nach starkem Ausglühen gewogen.

Man erhält so das Gewicht von schwefelsaurem Kali + Natron. Bei Untersuchung von Massen werden gewöhnlich wegen ihrer geringen Menge die Alkalien als Kali berechnet; bei der Untersuchung von Glasuren muss aber das Natron neben dem Kali bestimmt werden.

Es wird zu dem Zwecke das schwefelsaure Alkali wieder in Wasser gelöst, mit starker Salzsäure versetzt und soviel Platinchlorid zugesetzt,

als zur Umwandlung der Salze, dieselben als Chlorkalium berechnet, erforderlich wäre. Darauf wird bis auf wenige Tropfen abgedampft, nochmals mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt, darauf Alkohol und Aether, im Verhältniss von 3 : 1 gemischt, zugesetzt, abfiltrirt und mit Alkoholäther ausgewaschen, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist.

Darauf wird das Filter getrocknet, in einem Reductionstiegel vorsichtig verkohlt, im Wasserstoffstrom so lange erhitzt, als Salzsäure entweicht, darauf das Filter durch Schwimmenlassen in zeitweise erneutem Wasser ausgelaugt, bis dasselbe nicht mehr auf Chlor reagirt, endlich eingeäschert und das dem Kalium-Platinchlorid entsprechende Platin gewogen, daraus der Kaligehalt berechnet und als schwefelsaures Kali von dem Gesammtgewicht der schwefelsauren Alkalien abgezogen.

Die Borsäure wird aus dem Verlust bestimmt. Um einen Controlversuch über den Gehalt derselben zu machen, bestimmt man einerseits die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise durch Aufschluss mit kohlensaurem Kali-Natron. In einer anderen Probe wird die Kieselsäure + Borsäure durch Flusssäure und Schwefelsäure verjagt, der Salzrückstand ausgeglüht und gewogen. In demselben wird dann nach dem Kochen mit kohlensaurem Natron die Schwefelsäure in Lösung gebracht, als schwefelsaurer Baryt ausgefällt und dadurch die Gesammtmenge aller vorhandenen Basen gefunden. Die Borsäure ist dann gleich der Differenz der gewogenen Substanz (Kieselsäure + Basen).

Zuweilen ist auch ein geringer Gehalt an Manganoxyd zu bestimmen, welcher sich durch die grüne Färbung des ursprünglichen Aufschlusses bemerkbar macht. In diesem Falle ist Thonerde und Eisenoxyd nicht mit Ammoniak, sondern mit essigsaurem Natron aus neutraler Lösung auszufällen, und nach dem Wiederauflösen in Salzsäure mit Ammoniak zum zweiten Male zu fällen.

Das Manganoxydul verbleibt dann mit dem Kali und der Magnesia in dem schwach essigsauren Filtrat gelöst. Um es auszufällen, wird Brom zugesetzt, bis die Flüssigkeit dadurch braun gefärbt ist, darauf mit Ammoniak übersättigt. Das Mangan fällt dann als Mangansuperoxydhydrat nach einigem mässigen Erhitzen heraus und wird abfiltrirt, der Kalk und die Magnesia in der oben erwähnten Weise aber im Filtrat bestimmt.

Zuweilen muss man, namentlich in bereits gebrannten Massen, einen etwa neben dem Eisenoxyd vorhandenen Eisenoxydulgehalt bestimmen.

Zu dem Zwecke ist 1—2 g Substanz im Achatmörser sehr fein zu reiben, in einer grossen Platinschale mit verdünnter Schwefelsäure und Flusssäure unter Erhitzen rasch aufzulösen. Dann wird mit Wasser stark verdünnt und mit übermangansaurem Kali austitrirt.

Um die zuweilen in Thonen, Massen, Glasuren etc. vorhandene

Schwefelsäure zu bestimmen, kocht man eine Probe von 1—2 g mit verdünnter Salzsäure aus, filtrirt und fällt das Filtrat mit Chlorbarium.

Ein Schwefelkiesgehalt wird gefunden, indem man eine Probe von etwa 2 g des feingeriebenen Materials durch etwa 12 stündiges Digeriren mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oxydirt und im Filtrate den Schwefelgehalt in Form von schwefelsaurem Baryt durch Chlorbarium ausfällt.

Ein Gehalt von kohlensaurem Kalk wird immer bestimmt durch die Menge der Kohlensäure im Finkner'schen Apparat (siehe diesen).

Die rationelle Analyse.

Die rationelle Analyse ergiebt nicht die Menge der vorhandenen Einzelbestandtheile, sondern ermittelt die Gruppirung derselben zu einzelnen, bestimmt charakterisirten Verbindungen derselben; sie soll also die Menge des vorhandenen Thonerdesilicats (Thonsubstanz $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + 2\,H_2O$), Quarzsand, Feldspathreste, kohlensauren Kalk etc. ergeben. Sie hat desswegen eine grosse Bedeutung für die Thonwaarenindustrie, kommt aber hauptsächlich bei den reinen Thonen, für die Porzellan- und Steingutindustrie zur häufigen Anwendung, spielt aber eine untergeordnetere Rolle bei den feuerfesten Thonwaaren und in der Ziegelindustrie.

Um dieselbe auszuführen, wird ein Quantum des ungebrannten Thones von etwa 5 g in einer Porzellanschale mit 100—150 g Wasser aufgeweicht und unter Zusatz von etwa 2 ccm Natronlauge unter Kochen im Wasser fein zertheilt. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit wird dann etwa 25 ccm concentrirte Schwefelsäure zugesetzt und mit aufgelegtem Uhrglase unter lebhaftem Kochen so lange erhitzt, bis Schwefelsäure beginnt abzurauchen. Das zu diesem Zwecke von Bischof und auch von mir früher ausgeführte etwa 15 stündige Erhitzen und Abrauchen von concentrirter Schwefelsäure über dem Thon ist nicht zweckmässig, da die Schwefelsäure in dieser Form wegen der Unlöslichkeit der gebildeten Sulfate in der concentrirten Schwefelsäure viel weniger energisch wirkt, als wenn man eine verdünntere Schwefelsäure anwendet.

Hierdurch wird neben der Umwandlung des kohlensauren Kalkes in schwefelsauren nur das Thonerdesilicat, die Thonsubstanz ($Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 + 2\,H_2O$) zersetzt und in Kieselsäure und schwefelsaure Thonerde umgewandelt. Der vorhandene Quarz, sowie das Feldspathpulver dagegen bleiben unangegriffen.

Die erhaltene Masse wird nun nach dem Verdünnen mit Wasser durch Decantiren von der Hauptmenge der Schwefelsäure und schwefelsauren Thonerde befreit, darauf zweimal abwechselnd mit Natronlauge und Salzsäure ausgekocht. Der Rückstand wird auf einem Filter gesammelt, um

das leicht eintretende Durchlaufen des Quarzes durch das Filter zu verhindern, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, dann geglüht und gewogen. Das Gewicht stellt den Quarz und Feldspath dar, der Verlust ist Thonsubstanz + kohlensaurer Kalk, welcher letztere noch extra durch eine Kohlensäurebestimmung im Finkener'schen Apparat bestimmt wird.

Quarz + Feldspath wird darauf mit Flusssäure und Schwefelsäure aufgeschlossen, eine Bestimmung von Thonerde durch Fällen mit Ammoniak, Wiederauflösen und nochmaliges Fällen ausgeführt, und die Menge des Feldspathes aus der vorhandenen Thonerde berechnet (1 Th. Thonerde = 5,41 Feldspath). Ist der Gehalt an Feldspath danach gross, so thut man gut, zur Controle auch noch eine Alkalibestimmung auszuführen.

Selbstverständlich ist dabei, um genaue Resultate zu erlangen, vorausgesetzt, dass der Feldspath nicht durch Schwefelsäure zersetzt wird. Bei dem gewöhnlich in der Thonwaarenindustrie benutzten Orthoklas ist dies unzweifelhaft der Fall. Jedoch wird dies nicht immer zutreffen und namentlich bei den unreinen Ziegelmaterialien, welche durch Verwitterung nicht feldspathiger Urgesteine entstanden sind, wird dies vielfach eintreten. Immerhin hat aber diese Untersuchungsmethode für die feinere Thonwaarenindustrie ihre grosse Bedeutung.

Schlemmanalyse.

Will man die sandigen Theile in einem Thone bestimmen, so unterwirft man ihn einer Schlemmanalyse. Dieselbe wird am besten mittelst des Schöne'schen Schlemmapparates ausgeführt, welcher S. 103 bereits beschrieben ist. Man bestimmt damit zweckmässig folgende Korngrössen des eingesprengten Sandes.

unter 0,01 mm	Durchmesser	feiner Thon	(Stromgeschwindigkeit 0,20 mm)
0,01 —0,025 mm	Maximaldurchm.	Schluff	(- 0,48 mm)
0,025—0,04 mm	-	Staubsand	(- 0,99 mm)
0,04 —0,2 mm	-	Feinsand	
über 0,2 mm	Durchmesser	Grobsand.	

Die Stromgeschwindigkeiten, welche sich aus dem Durchmesser des cylindrischen Theiles des Schlemmtrichters und der Ausflusszeit eines Liter Wasser aus der Oeffnung des Piëzometers ergeben, sind an der Scala desselben zu markiren. Der Durchmesser ist nach den dort gegebenen Anweisungen auf Quarz als Sandmaterial bezogen.

Die Ausführung der Analysen geschieht in der Weise, dass man zunächst 50 g des bei 100 bis 120° C. getrockneten Thones in 200 bis 300 ccm Wasser aufweicht und unter Zusatz von einigen ccm Natronlauge mindestens $^1/_4$ Stunde in lebhaftem Kochen erhält. Ist der Thon im

Wasser fein zertheilt, so wird die trübe Masse zunächst durch ein Sieb von 900 Maschen p. qcm gegossen. (30 Fäden p. l. cm, Maschenweite $^2/_3$ Siebstärke, $^1/_3$ Drahtstärke.) Hierbei wird unter Durchrühren mit einem weichen Pinsel der grobe Sand abgeschieden, in einer Korngrösse über 0,2 mm, sowie Steinchen, Wurzelreste etc. Das durch das Sieb Durchgegangene wird, nachdem der grobe Sand mit etwas Wasser gewaschen ist, in den Schlemmtrichter gegossen und zunächst das feinste (unter 0,01 Durchmesser) abgeschlemmt. Hierzu sind je nach der Natur des Thones 3 bis 5 Liter Wasser erforderlich; dann erfolgt die Abschlemmung des Schluffes und des Staubsandes auf dieselbe Weise und der feine Sand bleibt im Schlemmtrichter zurück. Dessen Inhalt wird in eine Schale entleert, indem der Schlemmtrichter über derselben umgekehrt gehalten wird und nun ein kräftiger Wasserstrom durch denselben hindurchgelassen wird. Die Sande werden nach der Klärung durch Abziehen des Wassers und Eintrocknen in kleinen Porzellanschalen in eine wägbare Form gebracht. Die feine Thonsubstanz findet sich aus dem Verlust. Die groben Theile sind immer mittelst der Loupe zu untersuchen, resp. durch Betupfen mit Salzsäure, ob sie nicht kleine Steinpartien von kohlensaurem Kalk, Muschelreste, Raseneisenstein, Schwefelkies oder andere die Masse des Thones sprengende oder färbende Bestandtheile enthalten.

Legt man auf die Menge der vorhandenen Sandmengen kein so grosses Gewicht, sondern will man hauptsächlich färbende oder den Zusammenhang der Thonwaaren durch Treiben störende Bestandtheile finden, so genügt es, den Thon nach dem Aufkochen mit Wasser durch ein feines Sieb zu schlagen (Messinggewebe mit rund 70 Fäden p. l. cm = ca. 5000 Maschen p. qcm). Körner, welche im Verdachte stehen, derartige störende Einflüsse auszuüben, müssen dann mittelst Loupe und Pincette ausgelesen, und eventuell deren chemischer Bestand festgestellt werden.

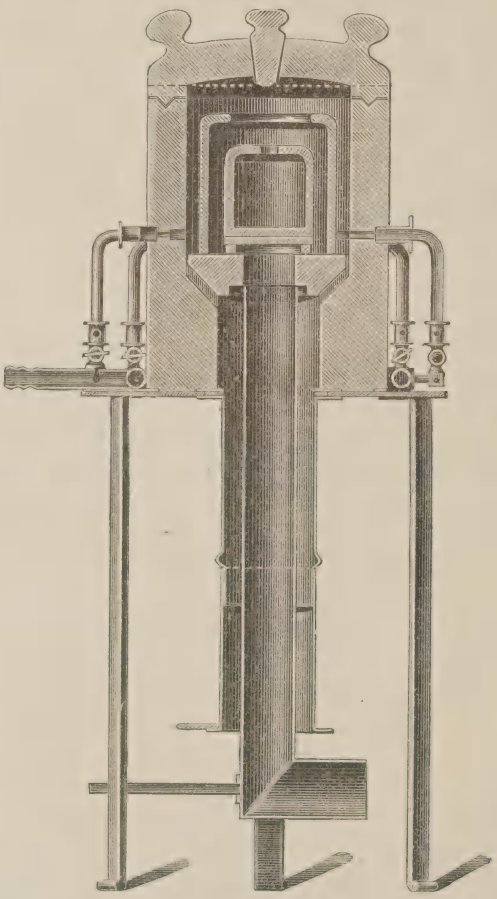
Brennversuche.

Die Brennversuche haben den Zweck, die Schwindungsverhältnisse, die Porosität, die Färbung, das Erscheinen von Flecken etc. festzustellen. Zu dem Zwecke formt man den Thon mit etwa 20 Proc. seines Gewichtes Wasser zu einer steifen Paste, die etwa die Consistenz der aus dem Thonschneider kommenden Masse hat, und drückt diese in eine Form von Bronce von etwa 8 cm Länge, 4 cm Breite und 1 cm Dicke. Die so hergestellten Körper erhalten sofort nach dem Ausnehmen aus der Form an den Enden zwei Marken, indem man einen Längsstrich mit einer spitzen Nadel über dieselben zieht, senkrecht darauf zwei Querstriche macht und die Entfernung mit einem guten Maassstabe, der mit Nonius und Fadenkreuz versehen ist, misst.

Diese Steinchen werden zunächst, um sich nicht zu werfen, auf einem Drahtnetz liegend, getrocknet und dann die Entfernung der Marken wieder gemessen. Man erhält so die Grösse der Schwindung beim Trocknen.

Nach dem Trocknen werden die Probesteinchen gebrannt und zwar bedient man sich zweckmässig dazu des folgenden Ofens[1]).

Fig. 70.



Derselbe besteht aus einem auf einem Tischchen von Eisenblech aufgestellten hohlen Chamottekörper, welcher mit einem dicht schliessenden Deckel versehen ist. Der Deckel wird noch durch eine mit Sand ausgefüllte Nuth gedichtet. In diesem Chamottekörper befinden sich etwa in

[1]) Der Ofen ist zu beziehen durch das chem. Laboratorium für Thonindustrie, Berlin, Kruppstr. 6.

der Mitte 8 runde Oeffnungen, in welche die auf einem runden, um den Ofen herum liegenden eisernen Zuführungsrohr aufgeschraubten 8 Bunsen'schen Brenner hineinragen. Die Flammen steigen in dem Hohlraum bis zum Deckel hinauf, schlagen dann über eine Feuerbrücke und gehen von dort nach unten, eine mit einem Loch im Deckel versehene Muffel umspülend; unter der Muffel werden die Flammen nach unten in einen Schornstein abgeführt. Die zum Feuer zutretende Luft wird zwischen dem erwärmten Abzugsrohr und einem weiteren darum gelegten eisernen Rohr hindurchgeführt und tritt erwärmt von unten durch einen ringförmigen Schlitz zu dem Gase. Die Einsicht in den brennenden Ofen ist möglich durch eine in der Mitte des Deckels angebrachte, durch einen eingeschliffenen Thonstopfen verschliessbare Oeffnung. Man kann mit einem solchen Ofen durch Schliessung oder Oeffnung der Lufteintrittsöffnungen an den Bunsen'schen Brennern, resp. durch theilweises Schliessen eines im Schornstein angebrachten Schiebers nach Belieben mit einer oxydirenden oder reducirenden Flamme brennen und erreicht damit eine Hitze bis zu blendender Weissglut.

Die Erhitzung der Proben ist mit immer steigender Glut bis zur völligen Verdichtung der Thonsteinchen vorzunehmen und bedient man sich zweckmässig, um die dazu nöthigen Temperaturen zu bestimmen, folgenden Verfahrens. Die niedrigen Temperaturen werden bestimmt durch Plättchen von reinem Silber, reinem Gold und Legirungen derselben von 20 zu 20 Proc. Gold steigend; ferner von Gold-Platinlegirungen. Die Plättchen von etwa 1 g Gewicht werden bis zur Grösse eines Zehnpfennigstückes zwischen Pergamentpapier ausgehämmert und zusammengeknifft in ein kleines Schälchen von gebranntem Thon gestellt. Nimmt man die Legirungen der Metalle als im Mittel der Schmelzpunkte der Componenten schmelzend an, so entspricht dies folgenden Temperaturen:

	reines Silber		960° C.
80	Silber 20	Gold	983° C.
60	Silber 40	Gold	1006° C.
40	Silber 60	Gold	1029° C.
20	Silber 80	Gold	1052° C.
	reines Gold		1075° C.
95	Gold 5	Platin	1110° C.
90	Gold 10	Platin	1145° C.

Für die Bestimmung der höheren Temperaturen sind Platin-Goldlegirungen weiter nicht mehr brauchbar, weil sie eine goldreiche Legirung aussaigern lassen, und platinreichere zurücklassen. Ich habe desswegen eine andere Art von Pyroskopen eingeführt.

Dieselben bestehen aus einer Reihe von Porzellanglasuren mit immer steigendem Gehalt an Thonerde und Kieselsäure und immer schwererer

Schmelzbarkeit. Aus den Massen werden mittelst kupferner eingeölter Formen kleine Tetraëder geformt von 6 cm Höhe und 1,5 cm der dreieckigen Basiskante und zur Feststellung der Temperaturen in den Versuchsofen oder auch in die Oefen des Betriebes eingesetzt, und deren Niedergehen beobachtet.

Es sind im Ganzen 45 Nummern solcher Kegel in der Praxis eingeführt[1]). Die ersten 30 dienen zur Messung der Temperatur in den Oefen für die Zwecke der Thonwaarenindustrie bis zur Garbrandtemperatur des Porzellan. Dann folgen 5 Nummern mit noch höherem Schmelzpunkt für die Zwecke der Glas- und Eisenindustrie und endlich 10 Nummern für die Feuerfestigkeitsprüfung der Thone.

Die Zusammensetzung der Glasuren ist in den Tabellen S. 623 u. 624 niedergelegt.

Die in der letzten Columne angegebenen römischen Zahlen bedeuten die Stellung der von Bischof angegebenen Normalthone zur Bestimmung der Feuerfestigkeit zu der von mir aufgestellten Scala.

Der Kegel 1 fliesst zugleich mit der Goldplatinlegirung (90 Gold, 10 Platin) die Schmelzung des Kegel 20 liegt bei etwa 1700° C. Nimmt man an, dass die Abstände der Temperaturen unter einander gleich seien, so ergeben sich daraus die für die Schmelzung der einzelnen Nummern angegebenen Temperaturen.

Das Brennen gewöhnlicher Ziegelsteine, Verblendsteine, Terracotten etc. geschieht gewöhnlich bei dem Schmelzpunkt der angegebenen Metalllegirungen oder bis zu Kegel 5.

Steingutwaaren im Rohbrande von Kegel 3 bis Kegel 10, im Glasurbrande bis Kegel 1.

Steinzeugwaaren von Kegel 5 bis Kegel 10.

Feuerfeste Producte, Chamottsteine etc. von Kegel 10—20.

Porzellan von Kegel 15—20.

Röhren mit Erdglasur von Kegel 5—12 oder bis Kegel 05.

Siderolith, Terralith etc. bis zu Goldschmelzhitze, gewöhnliche Töpferwaaren mit Bleiglasur ebenso.

Durch das Brennen der Proben erkennt man:

1. Die Färbung, welche das Thonmaterial bei verschiedenen Temperaturen annimmt.

2. Ob auf der Oberfläche Flecken entstehen und bei welchem Hitzegrade, d. h. bei welcher Temperatur eingemengte färbende Theile in Fluss gerathen, ob überhaupt derartige Theile vorhanden sind.

---

[1]) Dieselben werden von der Königl. Porzellan-Manufactur zu Charlottenburg für den practischen Gebrauch hergestellt, und sind durch das Chemische Laboratorium für Thonindustrie, Berlin, Kruppstr. 6 zu beziehen.

No.	Chemische Formel	Zettlitzer Kaolin	Quarzsand	Marmor	Eisenoxyd	Feldspath	Schmelztemperatur, schätzungsweise
1.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle \left.\begin{matrix}0{,}2\ Fe_2O_3 \\ 0{,}3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\rangle 4\ SiO_2$	—	66·00	35·00	16·00	83·55	1150° C
2.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle \left.\begin{matrix}0{,}1\ Fe_2O_3 \\ 0{,}4\ Al_2O_3\end{matrix}\right\rangle 4\ SiO_2$	12·95	60·00	35·00	8·00	83·55	1179 -
3.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle \left.\begin{matrix}0{,}05\ Fe_2O_3 \\ 0{,}45\ Al_2O_3\end{matrix}\right\rangle 4\ SiO_2$	19·43	57·00	35·00	4·00	83·55	1208 -
4.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle 0{,}5\ Al_2O_3\ 4\ SiO_2$	25·90	54·00	35·00	—	83·55	1237 -
5.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle 0{,}5\ Al_2O_3\ 5\ SiO_2$	25·90	84·00	35·00	—	83·55	1266 -
6.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle 0{,}6\ Al_2O_3\ 6\ SiO_2$	38·85	108·00	35·00	—	83·55	1295 -
7.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle 0{,}7\ Al_2O_3\ 7\ SiO_2$	51·80	132·00	35·00	—	83·55	1323 -
8.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle 0{,}8\ Al_2O_3\ 8\ SiO_2$	64·75	156·00	35·00	—	83·55	1352 -
9.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle 0{,}9\ Al_2O_3\ 9\ SiO_2$	77·70	180·00	35·00	—	83·55	1381 -
10.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle Al_2O_3\ 10\ SiO_2$	90·65	204·00	35·00	—	83·55	1410 -
11.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle 1{,}2\ Al_2O_3\ 12\ SiO_2$	116·55	252·00	35·00	—	83·55	1439 -
12.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle 1{,}4\ Al_2O_3\ 14\ SiO_2$	142·45	300·00	35·00	—	83·55	1468 -
13.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle 1{,}6\ Al_2O_3\ 16\ SiO_2$	168·35	348·00	35·00	—	83·55	1497 -
14.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle 1{,}8\ Al_2O_3\ 18\ SiO_2$	194·25	396·00	35·00	—	83·55	1526 -
15.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle 2{,}1\ Al_2O_3\ 21\ SiO_2$	233·10	468·00	35·00	—	83·55	1555 -
16.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle 2{,}4\ Al_2O_3\ 24\ SiO_2$	271·95	540·00	35·00	—	83·55	1584 -
17.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle 2{,}7\ Al_2O_3\ 27\ SiO_2$	310·80	612·00	35·00	—	83·55	1613 -
18.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rangle 3{,}1\ Al_2O_3\ 31\ SiO_2$	362·60	708·00	35·00	—	83·55	1642 -

No.	Chemische Formel	Zettlitzer Kaolin	Quarzsand	Marmor	Eisenoxyd	Feldspath	Schmelztemperatur, schätzungsweise
19.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\}$ 3,5 Al_2O_3 35 SiO_2	414·40	804·00	35·00	—	83·55	1671° C
20.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\}$ 3,9 Al_2O_3 39 SiO_2	466·20	900·00	35·00	—	83·55	1700 -
21.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\}$ 4,4 Al_2O_3 44 SiO_2	530·95	1020·00	35·00	—	83·55	—
22.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\}$ 4,9 Al_2O_3 49 SiO_2	585·70	1185·00	35·00	—	83·55	—
23.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\}$ 5,4 Al_2O_3 54 SiO_2	660·45	1260·00	35·00	—	83·55	—
24.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\}$ 6,0 Al_2O_3 60 SiO_2	738·15	1404·00	35·00	—	83·55	—
25.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\}$ 6,6 Al_2O_3 66 SiO_2	815·85	1548·00	35·00	—	83·55	—
26.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\}$ 7,2 Al_2O_3 72 SiO_2	893·55	1692·00	35·00	—	83·55	VII.
27.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\}$ 20 Al_2O_3 200 SiO_2	2551·15	4764·00	35·00	—	83·55	—
28.	Al_2O_3 10 SiO_2	129·5	240·00	—	—	—	VI.
29.	Al_2O_3 8 SiO_2	129·5	180·00	—	—	—	—
30.	Al_2O_3 6 SiO_2	129·5	120·00	—	—	—	V.
31.	Al_2O_3 5 SiO_2	129·5	90·00	—	—	—	—
32.	Al_2O_3 4 SiO_2	129·5	60·00	—	—	—	IV.
33.	Al_2O_3 3 SiO_2	129·5	30·00	—	—	—	III.
34.	Al_2O_3 2,5 SiO_2	129·5	15·00	—	—	—	—
35.	Al_2O_3 2 SiO_2	129·5	—	—	—	—	II.
36.	Rakonitzer Thonschiefer . .	—	—	—	—	—	I.

Es wurden in der letzten Zeit noch leichtflüssigere Kegel hergestellt, um auch die niedrigeren Temperaturen von Silberschmelzhitze an zu messen, und die immerhin etwas kostspieligen Metallegierungen von Silber, Gold und Platin zu umgehen. Dieselben sind in ihrer leichtflüssigsten Form

hergestellt wie der Kegel 1 der vorstehenden Tabellen, nur dass für $^1/_2$ Aeq. Kieselsäure $^1/_2$ Aeq. Borsäure eingeführt ist. Dieselben sind bezeichnet mit 0,10—0,9 etc. bis 0,1 unter Belassung der alten Nummern für die einmal in die Praxis eingeführten schwerer schmelzbaren Tetraëder. Die leichtflüssigste Glasurmasse, welche den Schmelzpunkt des Silbers, 960° C., besitzt, ist dann für die Zwischenstufen mit der Masse von Kegel 1 so vermischt, dass der Borsäuregehalt immer von No. zu No. um 0,05 Aequivalent steigt. Die Zusammensetzung der Kegel und die dadurch angezeigten Schmelzpunkte sind in der nachstehenden Tabelle angegeben.

No.	Chemische Formel	Masse vom Kegel No. 010	Masse von No. 1	Schmelzpunkt
010.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rbrace \left.\begin{matrix}0{,}2\ Fe_2O_3 \\ 0{,}3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\rbrace 3{,}5\ SiO_2 \left.\begin{matrix}\\ 0{,}5\ B_2O_3\end{matrix}\right\rbrace$	—	—	960° C.
09.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rbrace \left.\begin{matrix}0{,}2\ Fe_2O_3 \\ 0{,}3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\rbrace 3{,}55\ SiO_2 \left.\begin{matrix}\\ 0{,}45\ B_2O_3\end{matrix}\right\rbrace$	353·7	40·0	979 -
08.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rbrace \left.\begin{matrix}0{,}2\ Fe_2O_3 \\ 0{,}3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\rbrace 3{,}60\ SiO_2 \left.\begin{matrix}\\ 0{,}40\ B_2O_3\end{matrix}\right\rbrace$	314·4	80·0	998 -
07.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rbrace \left.\begin{matrix}0{,}2\ Fe_2O_3 \\ 0{,}3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\rbrace 3{,}65\ SiO_2 \left.\begin{matrix}\\ 0{,}35\ B_2O_3\end{matrix}\right\rbrace$	275·1	120·0	1017 -
06.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rbrace \left.\begin{matrix}0{,}2\ Fe_2O_3 \\ 0{,}3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\rbrace 3{,}70\ SiO_2 \left.\begin{matrix}\\ 0{,}30\ B_2O_3\end{matrix}\right\rbrace$	235·8	160·0	1036 -
05.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rbrace \left.\begin{matrix}0{,}2\ Fe_2O_3 \\ 0{,}3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\rbrace 3{,}75\ SiO_2 \left.\begin{matrix}\\ 0{,}25\ B_2O_3\end{matrix}\right\rbrace$	196·5	200·0	1055 -
04.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rbrace \left.\begin{matrix}0{,}2\ Fe_2O_3 \\ 0{,}3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\rbrace 3{,}80\ SiO_2 \left.\begin{matrix}\\ 0{,}20\ B_2O_3\end{matrix}\right\rbrace$	157·2	240·0	1074 -
03.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rbrace \left.\begin{matrix}0{,}2\ Fe_2O_3 \\ 0{,}3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\rbrace 3{,}85\ SiO_2 \left.\begin{matrix}\\ 0{,}15\ B_2O_3\end{matrix}\right\rbrace$	117·9	280·0	1093 -
02.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rbrace \left.\begin{matrix}0{,}2\ Fe_2O_3 \\ 0{,}3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\rbrace 3{,}90\ SiO_2 \left.\begin{matrix}\\ 0{,}10\ B_2O_3\end{matrix}\right\rbrace$	78·6	320	1112 -
01.	$\left.\begin{matrix}0{,}3\ K_2O \\ 0{,}7\ CaO\end{matrix}\right\rbrace \left.\begin{matrix}0{,}2\ Fe_2O_3 \\ 0{,}3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\rbrace 3{,}95\ SiO_2 \left.\begin{matrix}\\ 0{,}05\ B_2O_3\end{matrix}\right\rbrace$	39·5	360	1131 -

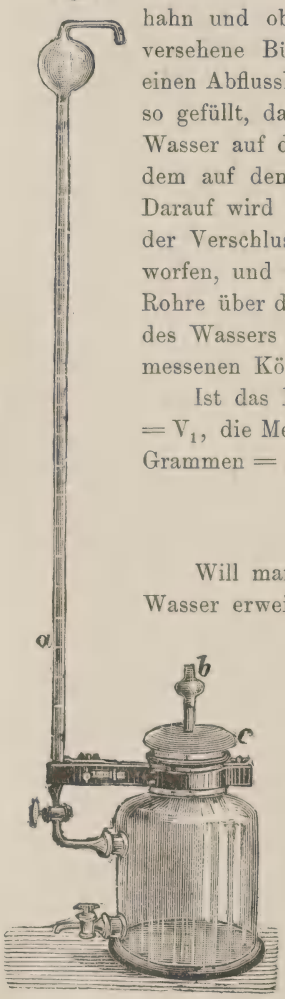
3. Die Grösse der Schwindung, welche an den auf den Proben angebrachten Marken gemessen wird.

4. Die Porosität der Massen bei den verschiedenen Temperaturen.

Die letztere bestimmt man in der Weise, dass man die Probesteinchen von etwa 30—40 ccm zunächst etwa 1 Stunde mit Wasser kocht, sie dann darin erkalten lässt, oberflächlich abtrocknet und wiegt. Darauf kommen sie in ein Volumenometer, um den äusseren Umfang derselben festzustellen. Ein zweckmässiges Volumenometer (siehe Fig. 71) hat folgende Beschaffenheit.

Eine einmal an der Seite, einmal unten tubulirte grosse Glasflasche ist mit einem eingeschliffenen grossen Stopfen versehen. Derselbe ist nach oben zu trichterförmig ausgehöhlt, so dass keine Luftblasen in demselben hängen bleiben können, und endigt in ein enges eingeschliffenes Glasrohr, auf welchem ein 0-Punkt markirt werden kann. In den mittleren Tubus ist eine senkrecht stehende, unten mit einem Zuflusshahn und oben mit einer Kugel von etwa 100 ccm Inhalt versehene Bürette eingeschliffen; der untere Tubus enthält einen Abflusshahn. Der Apparat wird nun zunächst mit Wasser so gefüllt, dass keine Luftblasen darin enthalten sind und das Wasser auf den 0-Punkt der Bürette und deren 0-Punkt auf dem auf dem Verschlusspfropfen angebrachten Rohre steht. Darauf wird das Wasser in die Kugel der Bürette hochgesogen, der Verschlusspfropfen geöffnet, die Probe in das Wasser geworfen, und nun das Wasser wieder bis auf den 0-Punkt im Rohre über dem Verschlusspfropfen zurückgelassen. Der Stand des Wassers in der Bürette zeigt dann das Volumen des gemessenen Körpers an.

Fig. 71.



Ist das Porositätsvolumen = V, das Volumen des Körpers = V_1, die Menge des in den Poren aufgenommenen Wassers in Grammen = g, so ist das Porositätsvolumen in Procenten:

$$V = \frac{g \cdot 100}{V_1}.$$

Will man auf diese Weise die Porosität ungebrannter, in Wasser erweichender Thonproben bestimmen, so wendet man als Flüssigkeit zur Füllung des Apparates Solaröl an. Die Proben werden zu dem Zwecke zunächst unter Solaröl liegend unter die Glocke einer Luftpumpe gebracht und so lange die Luft ausgepumpt, als man noch Luftblasen aus den Proben aufsteigen sieht. Darauf werden sie an gewöhnlicher Luft einige Zeit im Solaröl liegen gelassen, nach dem oberflächlichen Abtrocknen gewogen und das Volumen in Solaröl bestimmt. Ist das spec. Gewicht des Solaröls = s, so ist das Porositätsvolumen in Procenten

$$V = \frac{g \cdot 100}{V_1 \cdot s}.$$

Schliesslich theile ich noch die Bestimmungen mit, welche die Conferenz zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden für Bau- und Constructionsmaterialien unter Vorsitz des Herrn Professor Bauschinger in

München in den Sitzungen im Jahre 1884, 1886 und 1890 über die Untersuchung künstlicher Bausteine gefasst hat. Dieselben lauten:

1. Bei der Prüfung einer Lieferung von Ziegelsteinen überhaupt sind immer die schwächst gebrannten derselben auszusuchen.

2. Ziegel sind auf ihre Druckfestigkeit in ungefähr würfelförmigen Stücken zu prüfen, die durch Aufeinanderlegen zweier halber Steine erhalten werden, welche durch eine schwache Mörtelschicht aus reinem Portland-Cement zu verbinden und an ihren Druckflächen durch Ueberziehen mit einer ebensolchen Mörtelschicht abzugleichen sind. Es sind dabei mindestens 6 Probestücke zu prüfen.

3. Ferner ist das spec. Gewicht der Ziegelsteine zu bestimmen.

4. Zur Controle der Gleichförmigkeit des Materials ist die Porosität der Steine zu ermitteln; dazu sind dieselben vorerst zu trocknen und sodann bis zur Sättigung unter Wasser zu halten. Dabei werden 10 Stück auf einer eisernen Platte völlig ausgetrocknet und gewogen; darauf werden sie 24 Stunden in Wasser gelegt und zwar so, dass das Wasser höchstens bis zur Hälfte der Steindicke reicht; dann weitere 24 Stunden ganz mit Wasser bedeckt, oberflächlich abgetrocknet und wieder gewogen und so die durchschnittliche Wasseraufnahme bestimmt. Die Porosität ist immer auf Raumtheile zu berechnen, doch ist daneben auch das Gewicht des aufgenommenen Wassers in Procenten anzugeben.

5. Die Prüfung auf Frostbeständigkeit hat in folgender Weise zu geschehen:

a) 5 der vorhin mit Wasser gesättigten Steine sind in diesem Zustande auf Druckfestigkeit zu prüfen;

b) die anderen 5 werden in einen Eisschrank gestellt, welcher die Hervorbringung einer Temperatur von mindestens — 15° C. gestattet und darin 4 Stunden gelassen; darauf werden sie herausgenommen und mittelst Wasser von 20° C. aufgethaut. Etwa sich loslösende Theile verbleiben bis zum Ende der ganzen Operation in den Gefässen, in welchen das Aufthauen erfolgt. Das Frierenlassen wird 25 Mal wiederholt, die abbröckelnden Theile werden getrocknet, gewogen und auf das Steingewicht bezogen. Namentlich ist unter Zuhülfenahme der Loupe darauf zu achten, ob Risse oder Absplitterungen auftreten;

c) nach dem Frierenlassen der Steine ist eine Druckprobe vorzunehmen. Die Steine werden zu dem Zwecke getrocknet. Das Resultat ist mit dem der Druckprobe trockner Steine (siehe oben unter No. 2) zu vergleichen;

d) das Frierenlassen giebt keinen Anhalt für die absolute Frostbeständigkeit; der Werth der Untersuchung ist nur ein relativer, weil sie nur erkennen lässt, welche Steine am leichtesten durch Frostwirkung zerstört werden können.

6. Zur Prüfung der Ziegelsteine auf das Vorhandensein löslicher Salze werden 5 solcher Steine, und zwar wieder die schwächst gebrannten einer Lieferung, und solche, welche noch nicht mit Wasser berührt worden sind, der Untersuchung unterworfen. Von denselben werden nur Massentheile aus dem Innern verwendet und werden sie zu dem Zwecke nach 3 Richtungen gespalten, und von den je 8 Spaltstücken die nach dem Steininnern gelegenen Ecken abgeschlagen. Dieselben werden gepulvert, bis alles durch ein Sieb von 900 Maschen p. qcm geht, dann wird durch ein Sieb von 4900 Maschen p. qcm der feine Staub abgesiebt und das zwischen dem 900 und 4900 Maschensieb verbleibende Material untersucht. Es werden 25 g mit 250 ccm destillirtem Wasser ausgelaugt, unter ungefährem Ersatz des verdampfenden Wassers eine Stunde gekocht, filtrirt und ausgewaschen. Die Menge der vorhandenen löslichen Salze wird durch Verdampfen der Lösung und schwaches Glühen festgestellt. Die Menge an löslichen Salzen ist in Procenten vom Steingewicht anzugeben. Die erhaltene Salzmasse soll quantitativ analysirt werden.

7. Die Prüfung auf kohlensauren Kalk, Schwefelkies, Marienglas und ähnliche Stoffe soll in erster Linie am ungebrannten Thon vorgenommen werden, wozu zwei ungebrannte Ziegelsteine einzuliefern sind. Dieselben werden in Wasser aufgeweicht und die groben Theile durch Durchsieben durch ein Sieb von 400 Maschen p. qcm (cr. $^1/_3$ mm lichte Maschenweite) ausgesondert. Der so gewonnene Sand ist durch die Loupe und durch Salzsäure auf seine mineralogischen Bestandtheile zu prüfen. Finden sich darin Verunreinigungen von kohlensaurem Kalk, Schwefelkies, Marienglas etc., so sind Steinstücke, etwa diejenigen, welche von der Prüfung auf lösliche Salze zurückgeblieben sind, im Papin'schen Topf auf etwaige Schädigung durch diese zu prüfen.

Sie werden im Papin'schen Topf so aufgestellt, dass sie nicht vom Wasser berührt, sondern nur vom Wasserdampf getroffen werden. Der Ueberdruck des Dampfes soll $^1/_4$ Atmosphäre betragen. Die Zeitdauer des Versuches 3 Stunden. Etwaige Absplitterungen sind mittelst der Loupe festzustellen.

8. Für die Prüfung des Verhältnisses der Porosität der Masse zur Porosität der Oberfläche, sowie für die Prüfung der Dachziegel auf ihre Durchlässigkeit ist folgendes beschlossen:

a. Bei der Charakteristik der zu prüfenden Dachziegel sollen Maximal- und Minimalabmessungen angeführt werden.

b. Das spec. Gewicht soll an gepulverter Masse bestimmt werden, die durch ein Sieb von 900 Maschen p. qcm hindurchgegangen und von der der feinste Staub durch ein Sieb von 4900 Maschen entfernt ist. Die Bestimmung soll mittelst Volumeter geschehen.

c. Das Volumengewicht soll an mit Wasser gesättigten Stücken durch Ermittelung des verdrängten Wassers, d. h. auf hydrostatischem Wege

gefunden werden. In solchen Fällen, wo durch die Wassersättigung grössere Verluste, wie z. B. durch ausgelaugte Salze etc., eintreten können, soll das Volumengewicht im Volumeter bestimmt werden, wobei die Probestücke mittelst Paraffin zu umhüllen sind.

d. Die Prüfung auf das Wasseraufsaugevermögen, sowie

e. Die Bestimmung der wasserlöslichen Salze und

f. Die Prüfung auf schädliche Einmengungen, wie löschfähige Kalktheile etc. sollen in analoger Weise wie bei Prüfung der künstlichen Bausteine durchgeführt werden.

g. Die Prüfung des Wasseraufsaugevermögens der Oberfläche, sowie der etwaigen Wasserdurchlässigkeit des Scherbens soll in folgender Weise erfolgen:

Es werden Scherbenstücke in einer Grösse ausgewählt, dass dieselben 20—25 ccm Wasser aufzusaugen vermögen. Diese Scherbenstücke werden getrocknet, und an den Rändern mit Wachsanstrich versehen; dann werden cylindrische Röhren von 10 qcm lichtem Querschnitt mittelst Wachs aufgedichtet. Es wird beobachtet:

α) Die Zeit, während welcher 10 ccm Wasser einziehen, die mittelst Pipette in die Röhre von 10 qcm Querschnitt gebracht werden.

β) Die Zeit, welche vergeht, bis bei weiterer Wassereinführung von 10—15 ccm sich an der unteren Fläche thauartige Durchfeuchtung des Scherbens zeigt.

γ) Die Zeit, welche vergeht, bis sich etwaige Tropfenbildung an der unteren Fläche bei weiterer Einführung von 10 ccm Wasser in das Rohr zeigt, resp. das Quantum Wasser, das bei etwaiger Durchlässigkeit der Dachziegel in ein untergesetztes Becherglas tropft.

9. Die Bruchfestigkeit der Dachziegel soll der Art bestimmt werden, dass die untere Fläche derselben mit zwei Leisten aus Portland-Cement in der Breite von cr. 1 cm bei einer lichten Entfernung derselben von 20 cm versehen wird, während in der Mitte der oberen Seite eine Leiste von cr. 1 cm Breite mit Portland-Cement der Breite des Ziegels nach aufgebracht wird. Die zu prüfenden Ziegel werden auf den unteren Leisten aufgelagert und wird die Belastung auf die obere Leiste aufgebracht.

Anhang:

Dachschiefer.

Von

Dr. Böckmann.

Ueber die Werthbestimmung der Dachschiefer, welcher hier eine kleine Stätte eingeräumt sei, liegt bis jetzt äusserst wenig Material vor. H. Brunner[1]) hat seine als chemischer Experte hierüber gewonnenen Erfahrungen in folgenden Sätzen zusammengefasst.

1. Farbe. Dieselbe liefert keinen sicheren Anhaltspunkt. — 2. Structur. Auf jedem Schiefer bemerkt man, besonders wenn man ihn geneigt dem Auge nähert und von oben nach unten besieht, feine Streifen. Diese Streifen müssen parallel mit der Längsachse verlaufen und nicht perpendiculär oder geneigt zu ihr stehen. In letzterem Falle bricht der Schiefer leicht. — 3. Härte schwankt zwischen 2—3,5. Die Härte allein ist jedoch nicht maassgebend, da oft schlechte Schiefer die Härte 3—3,5 zeigen, während sehr gute nur eine von 2 aufweisen können. — 4. Specifisches Gewicht. Aus demselben kann ein sicherer Schluss auf die Güte des Schiefers nicht gezogen werden. Bei den 20 vom Verf. untersuchten Sorten schwankte das spec. Gewicht zwischen 2,6 bis 3,3. — 5. Klang. Ein guter Schiefer giebt beim Klopfen einen klaren, ein schlechter meist einen dumpfen Ton. — 6. Mikroskopische Untersuchung. Man erkennt unter dem Mikroskope an möglichst dünnen Splittern leicht vorhandenes Calciumcarbonat, ferner die tesseralen Krystalle von Schwefelkies (Pyrit) oder die orthorhombischen von Wasserkies (Markasit). Letzterer ist viel schädlicher als Schwefelkies, da er sich leichter an der Luft vitriolisirt. — 7. Imbibitionsversuch. Man sägt aus dem Schiefer 12 cm lange, 6 cm breite Stücke und stellt dieselben in ein Becherglas, dessen Boden mit einer Schicht von 1 ccm Wasser bedeckt ist, schliesst mit einer Glasplatte und lässt 24 Stunden stehen. Ein guter Schiefer wird sich nur bis wenige Millimeter oberhalb der Wasserfläche befeuchten; poröse ziehen mehr Feuchtigkeit an, widerstehen also den atmosphärischen Einflüssen nicht gut. — 8. Kalkbestimmung. Die fein gepulverten Schiefer werden mit Salz-

[1]) Schweiz. Wochenschr. Pharm. **1889**, 77; Z. anal. Ch. **1889**, 734; obiger Auszug nach Chem. Z. Rep.

säure und etwas Salpetersäure auf dem Wasserbade digerirt, filtrirt, gewaschen, zur Trockne verdampft, der Rückstand einige Zeit auf 150° erhitzt, um die Kieselsäure völlig entfernen zu können, in mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufgenommen, Eisenoxyd und Thonerde mit Ammoniak und Schwefelammonium ausgefällt, der Kalk aus dem Filtrat als Oxalat gefällt. Im Filtrat wird eventuell auch die Magnesia bestimmt. — 9. Pyritbestimmung. Einige Gramm gepulverten Schiefers werden in der Wärme wiederholt mit Königswasser in der Weise behandelt, dass man jedesmal die Lösung abzieht und den Rückstand wieder zur Trockne verdampft. Die vereinigten sauren Lösungen werden auf dem Wasserbade vom Säureüberschuss befreit, mit Wasser verdünnt, die Schwefelsäure bestimmt und daraus der Gehalt an FeS_2 berechnet. — 10. Verwitterungsversuche. Dieselben sind die wichtigsten. Es empfiehlt sich die Methode von Fresenius: Ein 7 cm langes, 3 cm breites Stück Schiefer wird mittelst eines Bindfadens in einen Glascylinder gehängt, auf dessen Boden sich 100 ccm einer gesättigten, wässerigen Lösung von schwefliger Säure befinden, das Gefäss gut verschlossen und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Ein schlechter Schiefer beginnt nach einigen Tagen, ja selbst Stunden zu verwittern, ein guter widersteht wochen- bis monatelang.

Handelt es sich darum, schnell ein annäherndes Urtheil über die technische Verwendbarkeit zu gewinnen, so betrachte man die unter 1 bis 7 angegebenen physikalischen Eigenschaften und mache folgende Reactionen. Der gepulverte Schiefer wird mit Salzsäure übergossen: starkes Aufbrausen zeigt einen schlechten, kalkhaltigen Schiefer an. Eine andere Probe wird in einem Glasrohre erhitzt: ein gelbes Sublimat von Schwefel und Entwickelung schwefliger Säure zeigt viel Pyrit, also einen schlechten Schiefer an.

Glas.

Von

Prof. Dr. Rud. Weber, Berlin.

Glas ist eine Verbindung von Kieselsäure mit verschiedenartigen, zugleich vorhandenen Basen von einem Alkali (Kali und Natron) und von einem Oxyde der Erd- oder Schwermetalle, insbesondere von Kalk und Bleioxyd. Dabei treten auch Thonerde, sowie die Oxyde von Eisen und Mangan in's Spiel, namentlich bei dem gewöhnlichen grünen Flaschenglase.

I. Glasmaterialien.

Die Kieselsäure, der vorwiegende Bestandtheil, wird in verschiedenen Formen dafür verwendet. In erster Linie dient Sand, dann aber auch gemahlener Quarz nebst Feuerstein. Das Alkali wird als Soda, Potasche, Glaubersalz, auch zuweilen als Kochsalz eingeführt; der Kalk als ungebrannter, auch gebrannter Kalkstein, sowie in Form von Schlemmkreide, zum Theil auch als mehr oder minder thonhaltiger Mergel. Mennige und Glätte sind die Bleioxydmaterialien.

Als Entfärbungsmittel dienen Braunstein, Nickeloxydul, arsenige Säure und Salpeter. Als Zuschläge benutzt man Basalt und ähnliche Gesteine, ferner Flussspath, Schwerspath und Borax. Zum Färben dienen Metallverbindungen, so die Oxyde von Kobalt, Nickel, Uran, Kupfer, auch Gold in verschiedenen Verbindungen.

A. Kieselsäure. 1. Sand. Derselbe wird in sehr verschiedenem Reinheitsgrade benutzt. Für weisse Gläser dienen helle, nur wenig Eisen enthaltende Sande, zur Grünglasschmelze kann gewöhnlicher, eisenschüssiger Sand benutzt werden. Feinkörniger Sand schmilzt leichter als grober.

Der weisse, eisenarme Glassand kommt ungleich weniger vor als der gewöhnliche von gelblicher Farbe.

Das bedeutendste, ausgiebigste Lager Deutschlands befindet sich bei Hohenbocka in der Lausitz. Das dort in der Tertiärformation vorkommende vorzügliche Material ruht in einer flachen Thalmulde, welche sich von der

Eisenbahnstation bis nahe zum Fusse des Koschenberges erstreckt. Dort tritt dieser Sand nesterweise, von den Wangen der Mulde scharf sich trennend, auf und hat eine Mächtigkeit von mehreren bis 6 Meter, bei etwa 1 Meter Deckschicht.

Dieser Sand besteht aus völlig durchsichtigen Quarzkörnern; nur geringe Mengen von Glimmer, Thon sind beigemengt, wovon derselbe durch Schlemmen getrennt wird. Umfangreiche Einrichtungen sind bei diesen sehr sehenswerthen Fundstellen im Betriebe.

Der geschlemmte, schneeweisse Sand hat einen Kieselsäuregehalt von durchschnittlich 99,77 Proc., enthält nur Spuren von Eisen. — Gegen 6000 Loren à 100 Metercentner werden im Jahre gefördert und weithin über die Grenzen des Reiches versendet. Der Handelswerth pro Lore beträgt 25—30 Mark.

Die Entstehung des Sandes wird auf Verwitterungsvorgänge quarziger Gesteine, so Granit, Gneis, Porphyr zurückgeführt. Es mengen sich demselben andere Gesteinstrümmer, so Feldspath, Glimmer, auch Thon bei. Der an Thonerde und Kali reiche Feldspath influirt günstig auf die Glasschmelze, denn die Thonerde vermindert die Neigung derselben zur Entglasung, zum sogenannten „Rauhen“ im Schmelzofen und bei der Verarbeitung vor der Lampe. In den Thüringer Hütten, die viel Rohrglas für Lampenarbeit erzeugen, wird mehrfach ein von Martinroda kommender Sand verschmolzen, worin der Verf. 3,8 Proc. Thonerde neben 2,7 Proc. Kali ermittelte[1]).

Für die Herstellung geringerer, insbesondere der grünen Flaschengläser sind die gewöhnlichen, sehr verbreitet vorkommenden Sande geeignet. Sie sollen indessen von gröberen Gesteinstheilen frei sein.

Bei der Prüfung des Sandes beurtheilt man ihn zunächst auf die Färbung, die er nach anhaltendem, sehr starkem Glühen, z. B. in einem Glasofen zeigt. Der eine merkliche Menge Eisen enthaltende Sand erscheint dann grau.

Zur Prüfung auf erdige Beigemische schlemmt man ihn in einem Champagnerglase mit Wasser auf und beurtheilt den Grad der Trübung. — Ob aber diese Nebentheile notorisch schädlich sind, steht sehr dahin, denn grade die thonigen Beigemische können, wie der Feldspath, günstig auf die Beschaffenheit der Schmelzen influiren. — Ein sicheres Urtheil gewinnt man indessen nur durch die quantitative Ermittelung der Menge der vorhandenen Kieselsäure, welche folgendermaassen ausgeführt wird: In einer tarirten Platinschale übergiesst man 10 bis 12 g des fein zerriebenen Sandes, nach Befeuchtung mit Salzsäure, mit reiner Flusssäure und lässt sie, bedeckt mit einem Platinbleche, unter öfterem Umrühren und bei

[1]) Verein für Gew.-Fleiss in Preussen. April 1888.

weiterem Zusatze von Flusssäure so lange stehen, bis kein festes, sandiges Residuum mehr vorhanden ist. Erhitzen beschleunigt die Lösung nicht im Verhältniss des Säureverlustes. — In dem schwach geglühten, gewogenen Rückstande ermittelt man den Gehalt an Schwefelsäure und hat dann in der Differenz den Betrag der oxydischen Basen des Sandes. — Von besonderer Wichtigkeit ist die Feststellung des Eisengehaltes, den man durch Titriren mit Chamäleonlösung in vorgenannten Oxyden ermittelt.

2. Quarz. Derselbe ist ein wichtiges Material für die Hütten Böhmens und des bayerischen Waldes, findet Verwendung bei der Herstellung der sogenannten Verbrennungsröhren, deren wesentlichstes Requisit die Strengflüssigkeit ist, auch bei der Production der böhmischen Krystallartikel, berühmt durch ihre Farbenreinheit, ihren künstlerischen Schliff. —

Durch Handarbeit scheidet man das Quarzgestein von fremden Bergarten, wirft es in glühendem Zustande, um es mürbe zu machen, in Wasser (abschrecken), vermahlt es dann fein, und zwar meistens nass. — Um den Quarz zu prüfen, glüht man ihn wie den Sand heftig und anhaltend; tritt dadurch eine (rothe, graue) Färbung ein, so ist ein speciell für diese Erzeugnisse sehr nachtheiliger Gehalt an Eisen angezeigt, dessen Menge die Analyse mit Flusssäure ergiebt.

Zuweilen enthält der Quarz, so der von Rabenstein bei Zwiesel, 1 bis 1,5 Proc. Titanoxyd, welches, da es für sich röthlich tingirt, das grün färbende Eisenoxydul der Schmelze chromatisch compensirt.

3. Feuerstein. Derselbe ist ein in der Kreideformation vorkommendes Kieselinfusorgestein, meistens durch organische Stoffe gelbbraun gefärbt. Beim Glühen wird er schneeweiss. — Man verwendet ihn vielfach in England, weniger bei uns, zur Herstellung feinerer Gläser. Der Feuerstein ist sehr rein, aber schwierig zu zerkleinern; auch ist sein Preis höher als der des Sandes. Die an Kieselsäure reiche Infusorerde ist ihrer Lockerheit wegen zum Glasschmelzen nicht geeignet.

B. Das Alkali. Man benutzt Potasche, Soda, Glaubersalz, auch Kochsalz. In sehr vielen Fällen verwendet man Gemische beider Alkalien, weil das Mischsilicat von Kali und Natron leichter als jedes der Alkalisilicate für sich schmilzt. In gewissen Fällen aber, so für Thermometerglas, ist es geboten, die Alkalien unvermischt zu verwenden.

1. Potasche. Dieselbe ist das ursprünglich benutzte Alkalimaterial, und wird auch jetzt noch umfangreich, theils unvermischt, so bei der Fabrikation der Krystallgläser, der schwer schmelzbaren Artikel (Röhren), theils mit Soda gemengt, für zahlreiche Hohlglasartikel verwendet. — Bei Gläsern, für welche ungemischte Sätze erforderlich sind, hat man sehr auf die Abwesenheit des Natrons in der Potasche zu achten; denn die letztere enthält oft erhebliche Mengen, 10 Proc. und darüber Natron. Dieses ist namentlich bei der aus der Syrupschlempe bereiteten sog. Rübenpotasche der Fall.

Man fabricirt jetzt sehr umfangreich reine Potasche, im Handel als Schmelzpotasche bezeichnet. Sie wird bekanntlich aus reinem Chlorkalium nach Analogie des Leblanc-Sodaprocesses hergestellt.

Die Prüfung erfolgt nach der Anleitung bei Artikel Potasche.

Die Potasche ist sehr hygroskopisch und zieht bei längerem Lagern, so namentlich in feuchten Räumen, namhafte Mengen von Wasser an. Die Abwägung solcher feuchten Potasche für das sogen. Glasgemenge kann leicht bei der Schmelzung sich zeigende Fehler verursachen. Sehr anzurathen ist es desshalb, den Feuchtigkeitsgehalt, namentlich bei länger gelagerter Waare, durch Austrocknen vor der Einwiegung festzustellen.

2. Soda, Glaubersalz und Kochsalz. Die zwei ersteren Natronsalze bilden zur Zeit die in vorwiegender Menge benutzten Alkalischmelzmaterialien. Man verwendet theils Leblanc-, theils Ammoniaksoda. Letztere ist wesentlich reiner. Die in ersterer oft enthaltenen Beigemische von Sulfat und Salz geben zur Bildung der sogen. „Glasgalle“ namentlich Anlass. Der früher der Ammoniaksoda gemachte Einwand, sie verflüchtige sich beim Gemengeschmelzen mehr als Leblancsoda, führe damit nicht allein Verluste, sondern auch wegen Veränderung des Gemenges Unsicherheiten herbei, ist wohl daher gekommen, dass sie wegen ihrer Feinheit leichter stäubt. Man hat es aber gelernt, mit ihr richtig umzugehen und benutzt jetzt dieses schöne, reine Fabrikat vielfach.

Die Soda wird nach der Anleitung bei Artikel „Soda“ geprüft. Sie ist wesentlich weniger hygroskopisch als die Potasche. Vergl. Bemerkung zu dieser.

Sulfat. Das Bestreben, der Soda das billigere Sulfat zu substituiren, hat Erfolge gehabt, welche die bedeutsamsten Fortschritte der Grossglasindustrie, so der Spiegel- und Fensterglasproduction involviren. Das Bedenken, es enthalte das Sulfat oft Eisen, sowie saures Sulfat, ist dadurch gehoben worden, dass man jetzt das sogen. Glassulfat, durch Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure, nicht in Schalen aus Eisen, sondern aus Blei gewinnt, dabei Calciniröfen benutzt, die genügende Hitze zur Zerlegung des Bisulfates geben.

Um der Kieselsäure die Deplaçirung der Schwefelsäure zu erleichtern, fügt man 4—6 Proc. des Sulfat-Gewichtes Kohlenpulver bei. Dasselbe reducirt die Schwefelsäure (SO_3) zu schwefliger Säure (SO_2), die sich nun weit leichter vom Natron trennt. — Zu viel Kohle aber bewirkt leicht Reduction zu Schwefelnatrium, welches das Glas stark gelb färbt. Ganz vermeiden lässt sich aber die Bildung dieses Körpers nicht, und bei der Production des weissen Hohlglases giebt man schon aus diesem Grunde der theureren Soda den Vorzug.

Bei der technischen Prüfung des Glassulfats untersucht man es auf seinen Gehalt an Eisen, an saurem Sulfat, sowie an Kochsalz.

Das Kochsalz (das billigste der Natronsalze) wird in der Glühhitze nur bei Gegenwart von Wasserdampf durch die Kieselsäure zerlegt. Dem entspricht man durch Anwendung von gelöschtem Kalk. — Das Salz wird namentlich bei der Grünglasfabrikation als Gemengezuschlag gegeben.

C. Kalk. Derselbe wird im ungebrannten, gebrannten, auch gelöschten resp. zerfallenen Zustande, in ersterer Form in vorwiegender Menge benutzt. Wichtig ist die genügend feine Zertheilung, da gröbere Partikel, die schwerer eingehen, den Schmelzprocess wesentlich verzögern. — Das Mahlen des Kalksteins erfordert viel Einrichtung und viel Kraft.

Die Glashütten beziehen desshalb Kalk sehr vielfach in Form von gemahlenem Kreidekalk, sogen. Schlemmkreide, von gemahlenem Spath, auch als Marmormehl. — Sehr willkommen sind die Funde von erdigen, dabei recht reinen und ausgiebigen Kalkablagerungen, z. B. bei Gernrode in Thüringen, die man fälschlich oft „Mergel, Kreidemergel“ nennt.

Man kann das Zerkleinern des Kalkmaterials dadurch erleichtern, dass man das Gestein brennt und an der Luft zerfallen lässt. Das dadurch bedingte geringere Steigen und Schäumen der Schmelze wird als günstig oft hingestellt, worüber sich aber streiten lässt, denn die aus ungebranntem Kalk freiwerdende Kohlensäure trägt viel zur Homogenisirung des Hafeninhaltes, aus verschieden dichten Silicatschichten, bei.

Eine wesentliche Bedingung für bessere Gläser ist ein geringer Gehalt an Eisen. Auch Magnesia wird ungern gesehen, sie kann die Läuterung verzögern, sowie auf Trübung des Glases hinwirken; hierüber sind aber weitere Erfahrungen erwünscht. In einem französischen Grünglase fand Verfasser (cfr. dessen Analyse) 5,4 Proc. Magnesia.

Ein Gehalt an Thon ist, wenn mässig vorhanden, im Allgemeinen als nützlich um desswillen zu erachten, weil die Thonerde die Neigung zum Entglasen der Schmelze im Hafen, sowie des Glases beim Erhitzen abmindert. Dies bestätigten directe Versuche. — Dem Vorurtheile, dass die Thonerde das Glas trübt, steht entgegen, dass klarste Gläser oft zwischen 2—3 Proc. Thonerde enthalten; vergl. Analysen No. 1 und 3.

D. Bleioxyd. Als Bleimaterial dient vorwiegend die Mennige, weniger die in der Töpferei vielseitig benutzte Bleiglätte. Ihr grösserer Sauerstoffgehalt wirkt oxydirend, wie Salpeter, auf viele Verunreinigungen des Gemenges.

Für die feinen Krystallgläser ist völlige Reinheit der Bleimaterialien ein Hauptbedingniss. Da man in die Handelswaare nicht immer Vertrauen setzen mag — denn oft enthält sie Blei-, auch Barytsulfat etc. beigemischt —, so ziehen grosse Krystallglashütten es vor, diese Oxyde selbst zu bereiten, unter Anwendung reinsten, weichsten, ganz kupferfreien Bleis.

Man prüft die Oxyde, indem man eine Probe durch Erwärmen mit halbverdünnter Salpetersäure, unter Zusatz von Zucker, auflöst, das Blei mit

Schwefelsäure fällt, es gewichtsanalytisch bestimmt und die eine Hälfte des Filtrates auf Kupfer, die andere auf Eisen prüft. — Die Ermittelung der Sulfate erfolgt durch Auskochen mit Sodalösung und Filtriren. Das Filtrat enthält dann die Schwefelsäure.

Baryt, Zinkoxyd sind seit vielen Jahren als Ersatzmittel für diese Oxyde empfohlen. Der Baryt erhöht den Glanz des Glases, sowie nach Professor Seger's Forschungen, den Lüster der Keramglasuren. Das Zinkoxyd erleichtert die Schmelzung.

E. Zuschläge. 1. Feldspath und Feldspathgestein. Diese Mineralien enthalten viel Kali (auch Natron) neben Thonerde, an Kieselsäure gebunden: alles integrirende Bestandtheile des Glases. Thonerde wird dem Gemenge dadurch, so auch durch (erwähnten Thüringer) Feldspath-Sand und Thon angemessen zugeführt.

2. Flussspath, Fluorcalcium. Dieser Spath hat seinen Namen von der Eigenschaft, bei metallurgischen Arbeiten die Schmelzen zu verflüssigen. — Das Glas macht er kurzfadig, was für gewisse Lampenschmelz-Arbeiten erwünscht ist. Er greift die Hafen stark an.

Man verwendet natürlichen Spath (vom Harze), auch Rückstandsproducte von der Verarbeitung des Kryoliths. — Zu seiner Qualitätsbestimmung mischt man gleiche Theile davon mit Kieselsäure, versetzt das Gemenge in einem Kolben mit englischer Schwefelsäure und bestimmt den beim Erwärmen eintretenden Gewichtsverlust, welchen das entweichende Fluorkiesel bewirkt.

3. Borax, Borsäure. Dies sind alte Flussmittel für Gläser und Glasuren. Sie wirken wie die Thonerde günstig, indem sie die Entglasung erschweren.

Oft verfälscht man Borax mit Kochsalz, mit schwefelsaurem, phosphorsaurem und salpetersaurem Natron. Dies erkennt man, indem man mit angesäuerter Silberlösung unter allbekannten Cautelen auf Chlor, mit Baryt auf Schwefelsäure, mit Indigo oder Eisenvitriol auf Salpetersäure, mit molybdänsaurem Ammoniak auf Phosphorsäure prüft.

4. Lese-Glasscherben. Sie spielen bei der Herstellung ordinärer Gläser eine erhebliche Rolle. Dieselben enthalten Glasreste von verschiedener Schmelzbarkeit, auch Bleiglasbrocken, welche eine Schwärzung bei der Lampen-Arbeit mit daraus gezogenen Röhren leicht zur Folge haben.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass bei der Grünglasarbeit verwendet werden: Basalt und anderes vulkanisches Gestein, auch Granit. Erstere, der Schmelze viel Thonerde und Eisen zubringend, sollen das Glas druckwiderständig machen, und daher sollen sie für Champagner- und Versandbierflaschen etc. besonders geeignet sein. — Der Granit ist schwer zu zerkleinern, muss wiederholt abgeschreckt werden.

F. Entfärbungsmittel. In erster Linie dient hierfür der Braunstein, von den alten Schmelzern wohl Glasmacherseife genannt. Die Vermischung mit eisenhaltigen Mineral-Stoffen, mit Bergart, setzt seinen Werth für vorliegenden Zweck oft sehr herab, insofern er ein Gegenmittel für das im Gemenge befindliche färbende Eisen sein soll. — Bezüglich der Prüfung des Braunsteins vergl. S. 440.

Der Braunstein wirkt nicht, wie man früher meinte, chemisch auf die färbenden Beistoffe, sondern lediglich durch Farbencompensation. Er tingirt nämlich für sich röthlich, und dieser Ton hebt den ihm complementären der grünen Eisenfärbung auf. Merkwürdig ist es, dass auf diese Art entfärbte Gläser im Sonnenlichte sich durch und durch roth färben. Dieses Uebelstandes wegen benutzt man jetzt statt seiner:

Nickeloxydul, das ähnlich auf die Eisenfärbung, ohne solare Nachwirkung, reagirt. Es wird als grünes Hydrat, sowie als schwarzes, geglühtes Oxyd verwendet.

Arsenige Säure. Man taucht entweder Stücke davon in das Läuterglas, oder man mischt deren Pulver dem Gemenge bei. — Sie giebt Sauerstoff an verbrennliche Theile des Gemenges ab; wirkt auch durch die Entwicklung von Dämpfen, die das flüssige Glas durchdringen und dadurch es homogenisiren helfen. Auch mindert diese Säure eine zu starke Manganfärbung ab.

Salpeter, sowohl als Kali- wie Natronsalz verwendet, ist ein altes, sehr wirksames Entfärbungsmittel, Eisenoxydul in Oxyd verwandelnd und organische Residuen des Gemenges zerstörend. Man giebt davon bei Bleigläsern stärkere Zuschläge, um die Reduction des Bleies zu verhüten. — Das oft gleichzeitig ausgeführte Vermischen der Gemenge mit Kohle und mit Salpeter ist ein Unding. —

Antimonmetall, gepulvert dem Gemenge zugefügt, erhöht den Glanz des fertigen Glases.

II. Der Glassatz.

Das für eine gewisse Glassorte bestimmte Mischungsverhältniss der Materialien wird „Glassatz“, kurz „Satz“ genannt. Das nach seinen Normen bereitete Gemisch heisst „Gemenge“. Das Zusammenwiegen erfolgt in den sogen. Gemenge-Stuben, dem Sanctuarium des Schmelzmeisters. Aengstlich ist er bestrebt, deren Geheimnisse profanen Augen zu verbergen, seine Sätze zu verschleiern. — So wird bei Angaben oft die Tendenz absichtlicher Täuschung verfolgt, und die vielen, oft absurden, literarisch veröffentlichten Angaben über erprobte Sätze finden darin ihre Deutung. Es ist anzurathen, ein bewährtes Glas zu analysiren und sich nicht durch geheimnissvolle Angaben auf Irrwege locken zu lassen.

Die ausserordentliche Abweichung der Zusammensetzung der Gläser lässt ersehen, dass von einer einheitlichen Formel für Glas, wie sie für Minerale aufgestellt werden kann, nicht die Rede ist. Gewisse Gesetzmässigkeiten, charakteristisch für bestimmte Glasarten, ergeben sich beim Ueberblick einer grösseren Zahl von Analysen solcher Gruppen, deren Glieder sich als bewährte Fabrikate gekennzeichnet haben.

Ueber diesen so wichtigen Gegenstand sei Folgendes bemerkt:

Berzelius, der Grossmeister unserer chemischen Wissenschaft, sprach den Satz aus: das dem Wasser und den Säuren Widerstand leistende Glas ist ein Doppelsilicat, zwei verschiedenartige Basen, ein Alkali und ein Oxyd der Erd- oder Schwermetalle nebeneinander enthaltend. Einfache, auch glasartig schmelzende Silicate, z. B. Wasserglas, lösen sich in Wasser, und selbst der feuerwiderständige Thon widersteht den Säuren weniger als der neben Thonerde Alkali enthaltende Feldspath.

Von grosser Bedeutung ist nun das Mengenverhältniss beider Basen, sowie der Gehalt an Kieselsäure und Alkali zu Kalk und Bleioxyd.

Die Praxis hat ergeben, dass dieses Verhältniss ein constantes nicht ist, dass Variationen, bedingt durch die Bestimmung der Gläser (Fenster-, Spiegel-, Hohl-, Grünglas), vorhanden sind, dass dabei aber doch Gesetzmässigkeiten obwalten.

Die Zusammensetzung bewährter und mangelhafter Gläser giebt einen Anhalt für solche Erwägungen. Viele Beobachtungen dieser Art liegen vor; auch der Verfasser[1]) untersuchte eine grössere Zahl (über 50) von Gläsern verschiedener Bestimmung (Spiegel-, Streck-, Hohl-, Grüngläser), welche theils vortrefflich sich bewährt hatten, theils in ausgeprägtem Maasse den Fehler des Beschlagens an sich trugen. Auszugsweise sind folgende Zahlenwerthe aufgeführt:

A. Bewährte Gläser:

Glasart	1. Fensterglas	2. Spiegelglas	3. Hohlglas	4. Fensterglas
Kieselsäure . .	71·03	70·58	75·23	72·68
Thonerde . . .	2·98	1·01	2·12	1·06
Kalk	15·62	16·07	8·00	12·76
Magnesia . . .	0·15	0·80	0·03	0·26
Kali	—	—	6·38	—
Natron	10·76	11·77	8·84	13·24
	100.54	100·23	100.60	100·00
Atomverhältniss von $SiO_2 : CaO : Na_2O$ und K_2O	4·2 : 1 : 0·6	3·8 : 1 : 0·6	8·8 : 1 : 1·5	5·2 : 1 : 0·9.

[1]) Pogg. Ann. Neue Folge Bd. 4, S. 431 (1879).

B. Gläser von mittlerer Beschaffenheit:

Glasart	5. Spiegelglas	6. Spiegelglas	7. Fensterglas	8. Fensterglas
Kieselsäure . .	72·28	71·71	73·63	69·81
Thonerde . . .	1·48	1·33	2·01	1·38
Kalk	7·45	8·01	6·79	15·07
Magnesia . . .	0·25	0·03	0·31	0·09
Kali	10·30	0·61	—	—
Natron	8·24	17·62	16·64	12·69
	100·00	99·31	99·38	99·04
Verhältniss von $SiO_2 : CaO : Na_2O$ und K_2O	8·6 : 1 : 1·7	8·3 : 1 : 2	9·5 : 1 : 2·6	4·3 : 1 : 0·7

C. Mangelhafte Gläser:

Glasart	9. Fensterglas	10. Glocke	11. Fensterglas	12. Fensterglas
Kieselsäure . .	66·64	74·88	70·74	70·15
Thonerde . . .	2·67	1·36	1·50	1·74
Kalk	7·38	5·81	4·50	5·22
Magnesia . . .	0·11	0·04	0·09	0·13
Kali	1·05	—	20·01	22·68
Natron	22·45	17·70	3·21	—
	100·30	99·79	100·05	99·92
Verhältniss von $SiO_2 : CaO : Na_2O$ und K_2O	8·4 : 1 : 2·8	12 : 1 : 2·7	14·6 : 1 : 3·2	12·5 : 1 : 2·5

Vorstehende Ziffern beziehen sich auf Kalkgläser. Bei den Bleigläsern haben wir zwei Gruppen: Krystall- (feines Schleif-Klangglas) und das bleireichere optische Glas. Ersteres aus bewährten Hütten, z. B. von Baccarat, St. Louis, St. Lambert, hält sich ohne Beschlag, ohne Abminderung seines Glanzes. Bei diesem ersteren wurde ermittelt

das Atomverhältniss von $SiO_2 : PbO : K_2O$

5,3 : 1 : 0,6.

Total anders ist dieses Verhältniss bei den sehr bleireichen, an der Luft leider oft beschlagenden, stark lichtbrechenden, optischen Gläsern, sich z. B. beziffernd auf:

1,9 : 1 : 0,1.

Wiederum ganz abweichend ist die Natur des grünen Flaschenglases, das bei grossen Mengen Kalk und Thonerde wenig Alkali, verhältnissmässig wenig Kieselsäure enthält.

Die vom Verfasser[1]) ausgeführten Analysen derartiger Gläser ergaben:

Glasart:	13. Champagnerglas deutsches	14. Champagnerglas französisches	15. bewährtes Flaschenglas
Kieselsäure . .	61·35	62·84	66·30
Thonerde . . .	7·00	4·10	8·23
Eisenoxyd . . .	2·00	1·35	1·93
Kalk	17·85	20·25	14·80
Magnesia . . .	1·80	5·40	1·42
Kali	2·10	0·92	1·00
Natron	7·90	5·14	6·32
	100·00	100·00	100·00

Aus diesen Zahlen geht evident hervor, dass von einer einheitlichen chemischen Glasformel, wie solche den Mineralen entspricht, gar nicht die Rede sein kann. Man vergleiche nur die so abweichende Zusammensetzung guter Kalkgläser unter sich, stelle sie dann mit den Thonerdegläsern zusammen.

Man kann Glas mit Lava vergleichen; dafür sprechen insbesondere die Krystallbildungen in Beiden. Die Entglasungserscheinungen, bei denen sich mikroskopisch in Kalkgläsern sehr deutlich Tafelspathbildungen zu erkennen geben, sind Analoga der Mineralausscheidungen, Leucit, Augit, Feldspath aus der langsam erkaltenden Lava.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Gläser einer der vorstehend gekennzeichneten Gruppen lässt sich eine Gesetzmässigkeit nicht verkennen. Als Fundamentalsatz lässt sich aussprechen, dass gute Kalkalkaligläser nahezu Trisilicate sind und nahezu gleiche Aequivalente an Kalk und Alkali gebunden enthalten, was die Formel:

$$6\,Si\,O_2,\,1\,Ca\,O,\,1\left\{\begin{matrix}Na_2\,O,\\K_2\,O\end{matrix}\right.$$

ausdrückt, der Zusammensetzung entsprechend:

$$Si\,O_2\ 75{,}3\ \%,\ Ca\,O\ 11{,}7\ \%,\ Na_2\,O\ 13{,}0\ \%.$$

[1]) Verh. d. Ver. f. Gew.-Fleiss in Preussen, 1890, Heft 6 u. 7.

Solches Glas ist aber sehr strengflüssig, und da hat man sich bestrebt, zulässige Grenzen für die Erleichterung der Schmelzbarkeit zu finden. Letzteres ist erreichbar, denn eins der besten dem Verf. zu Händen gekommenes Glas, ein Bruchstück einer Fresnel'schen Linse, enthielt:

Kieselsäure	73,40
Thonerde	0,51
Kalkerde	14,50
Kali	2,50
Natron	9,50
	99,41 %

Atomverhältniss:

$$Si\,O_2 : Ca\,O : \begin{cases} Na_2\,O \\ K_2\,O \end{cases}$$

$$4{,}7 : 1 : 0{,}8.$$

Bei diesem Verhältniss ist also etwas weniger als 1 Molecül Natron neben 1 Molecül Kalk gebunden; dann reicht der Betrag von 4,7 (statt 6) Kieselsäure aus.

Dieses Moment ist für die Fensterglasindustrie bedeutsam, denn man erstrebt glänzendes, nicht anlaufendes, aber auch nicht gar zu strengflüssiges Glas. Ein dahin passendes Beispiel führt uns die Analyse eines vortrefflichen westfälischen Fensterglases vor, dessen Molecülverhältniss $Si\,O_2$ 4,97, $Ca\,O$ 1, $Na_2\,O$ 0,85 ist.

Andererseits kann ein solcher Ausgleich auch durch Vermehrung der Kieselsäure (über 6 Molecüle), bei einer Vermehrung des Alkaligehaltes, vergl. Analyse 3, erzielt werden.

$$Si\,O_2\ 8{,}1 : Ca\,O\ 1 : Na_2\,O\ 1{,}5.$$

Dieses Prinzip gilt auch für die Hohlgläser, hat aber seine Grenze, denn nach Analyse 5 giebt

$$Si\,O_2\ 8{,}4 : Ca\,O\ 1 : Na_2\,O\ 2{,}8$$

ein schlechtes Glas.

Das Thonerdeglas ist ein durchaus anderes Schmelzproduct. Aehnliche Grundsätze, wie die hier entwickelten, lassen sich zur Zeit für diese Gläser nicht aufstellen.

Bei den Bleigläsern bewirkt der Ueberschuss an Bleioxyd die Zersetzbarkeit, das Anlaufen.

Schmelzen und Ausarbeiten des Glases.

Die zum Schmelzen des Gemenges dienenden Oefen, die sog. Glasöfen, sind Flammöfen. Dieselben werden jetzt vorwiegend mit Generatorgas geheizt und sind dann, der Regel nach, mit den für diese Art von Oefen besonders geeigneten Regeneratoren versehen. Die Schmelzgeräthe

sind aus Chamotte gefertigte Tiegel (Häfen), oder auch eine die Ofensohle ganz bedeckende, flache Wanne. Ihr Material muss sehr feuerfest und nicht bröcklich, andererseits gegen das geschmolzene Glas sehr widerständig sein.

Das mit den Glasbrocken von früherer Arbeit gemischte sog. Gemenge wird partienweise eingetragen. Die in der Hitze entbundenen Gase bewirken starkes Schäumen und Aufsteigen. Man steigert die Hitze langsam; dieselbe muss einen solchen Grad erreichen, dass die entstandene Glasmasse ganz dünnflüssig wird, damit die Gasblasen leichter entweichen können. Gegen Ende dieses sog. „Blankschmelzens" (Läuterns) taucht man einen feuchten Holzscheit, auch wohl eine Kartoffel ein; die heftig entbundenen Dämpfe reissen die fester haftenden, kleineren Blasen mit sich fort (Polen).

Die Vollendung der „Läuterung" erkennt man in der Weise, dass man aus dem Glase ein Kölbchen bläst und nun beobachtet, ob noch Bläschen vorhanden, und ob die feinen Glasfäden völlig glatt sind.

Die Glasmasse muss, bevor die Verarbeitung, das sog. Verblasen, mittelst der Glasmacherpfeife erfolgt, bis zur Syrupconsistenz erkalten, damit es an diesen Geräthen festhaften kann.

Ueber die **Schmelzfehler**, diese hier nur kurz berührend, sei Folgendes bemerkt:

Ungahres, d. i. ungeschmolzene Partikel enthaltendes Glas ist rauh, höckerig, dabei sehr brüchig.

Gispig nennt man ein noch Luftbläschen enthaltendes Glas. Dieselben können, namentlich bei den dünnwandigen Artikeln, Porosität verursachen.

Schlieren, Streifen, Rampen sind Unhomogenitäten, durch ungenügende Läuterung bewirkt.

Winden sind Fäden, durch beigemischtes schwerer schmelzbares Glas verursacht, welches oft am Boden der Häfen, namentlich bei unvollkommenem Durchschmelzen, sich vorfindet.

Wolken, Nebel, d. s. trübe Stellen, rühren von nicht aufgeschlossenen Antheilen des Gemenges, auch von Verunreinigungen der Materialien her.

Wichtige Eigenschaften des Glases.

Das specifische Gewicht. Dieses liegt bei den Kalkgläsern zwischen 2,4 und 2,6; erreicht bei den Bleikrystall- und den schweren optischen Gläsern die Ziffer 4,5. Thallium- und Faraday-Glas wiegen sogar 5,6.

Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität hat das Glas nur wenig, Bleiglas mehr als Kalkglas. Für feine elektrische Instrumente ist nur solches Glas zu empfehlen, dessen Substanz wenig leitend ist, und

welches an der Luft nicht beschlägt, das ist ein nicht zu weiches Glas (vgl. Glasprüfung), denn die feuchten Beschlagschichten leiten stark ab. Heiss aufgetragene Schellacküberzüge sind zur Abminderung der Oberflächenableitung sehr zu empfehlen.

Der Glanz. Seine Intensität und Dauerhaftigkeit steht mit der Zusammensetzung in innigster Beziehung. Bleigläser sind glänzender als Kalkgläser. Ein grösserer Kalkgehalt wirkt verstärkend auf den Glanz, weshalb man den Kalk bei den Fenstergläsern möglichst steigert. Das sehr intensiv glänzende, englische Mondglas ist nach des Verf. Analyse der Formel:

$$5\,Si\,O_2,\ 1\,Ca\,O,\ 0{,}9\,Na_2\,O$$

gemäss zusammengesetzt.

Weiche, beschlagende Gläser glänzen schon anfangs wenig. — Antimonmetall, dem Gemenge als Pulver in geringer Menge zugefügt, erhöht merkwürdiger Weise den Glanz des Glases. Man macht davon, namentlich bei den gewöhnlichen Artikeln, ausgedehnte Anwendung.

Die Elasticität steht mit der Zusammensetzung in inniger Verbindung. Sie ist auch bedingt durch eine vollkommene Durchschmelzung und gute Kühlung. Vom Grade der Elasticität hängt die Klangfähigkeit der Gläser ab. Darin haben die guten Blei-Krystallgläser den Vorrang. Man nennt sie desshalb auch Klanggläser.

Mit der Elasticität stehen Erscheinungen an den Thermometern im innigsten Verbande. Diese Instrumente zeigen nämlich oft nach kurzer Zeit ihrer Anfertigung eine nachtheilige Veränderung, indem sie beim Eintauchen in Eis sich nicht wieder auf 0^0 einstellen, was erst dann stattfindet, wenn sie während etwa $^1/_4$ Stunde in siedendem Wasser erhitzt werden. Man nennt diese Erscheinung „Depression“. Diese Abweichung beträgt oft $^1/_2$—1^0.

Der Verf. hat nachgewiesen, dass dieses Verhalten durch das gleichzeitige Vorhandensein von Kali und Natron im Glase bedingt wird, dass absolut correcte Thermometer sich nur aus reinen, von Kali freien Natrongläsern, resp. aus natronfreien Kaligläsern, herstellen lassen[1]). Reine Natrongläser sind industriell viel leichter als natronfreie Kaligläser herzustellen; dabei ist Sodaglas leichter schmelzbar, verarbeitet sich besser vor der Lampe als das Kaliglas. Dagegen eignet sich das Potaschenglas gerade wegen höherer Schmelzpunktslage für hochgrädige, über 300^0 gehende Thermometer.

Die Besprechung dieser Sache ist hier desswegen am Platze, weil erst nach dem Bekanntwerden der vorhererwähnten Bedingungen für die Herstellung eines der Depression nicht unterworfenen Thermometerglases viele

[1]) Ber. d. Berliner Akad. d. Wissensch. Dezember 1883.

Hütten sich bestrebt haben, solches Glas zu produciren und auf den Markt zu bringen. Für diesen Zweck ist die Abwesenheit von Kali in der Soda, resp. von Natron in der Potasche strengstens erforderlich, da nach den sorgsamen, umfassenden Arbeiten des Verf. schon 1—1,5% z. B. von Kali in Soda oder umgekehrt merklich schädlich influirt. Am empfehlenswerthesten hierfür ist als Material die Ammoniaksoda, andererseits die Schmelzpotasche aus reinstem Chlorkalium. Dagegen sind sog. nicht natronfreie Rübenpotaschen völlig unbrauchbar.

Die Nothwendigkeit sorgsamster Prüfung sei hiermit nochmals betont.

Auch den Sand prüfe man auf Alkali (s. oben).

Anbei sei bemerkt, dass Zinkoxyd und Borsäure für das gute Thermometerglas völlig überflüssige Beisätze sind[1]).

Für das Krystallglas ist die Abwesenheit des Natrons in der Potasche gleichfalls eine wesentliche Bedingung.

Die grössere oder geringere Neigung der Gläser, nach kurzzeitigem Erhitzen krystallinisch, rauh, trübe zu werden, hängt gleichfalls mit der Zusammensetzung innigst zusammen. Diese von den Glasbläsern beim Verarbeiten von Röhren so oft beklagte Erscheinung ist eine durch die ganze Glasmasse sich vollziehende Umänderung der amorphen in die krystallinische Structur. Eine derartige Umwandlung findet zuweilen auch in den Glashäfen statt, der ganze Inhalt erstarrt und lässt sich nur bei sehr hoher Hitze wieder aufschmelzen (das sog. Einfrieren im Hafen); auch beim Ausarbeiten tritt eine solche Erscheinung ein, das Glas wird an der Pfeife rauh und starr (das sog. Rauhen).

Ein Mangel an Thonerde (bei den gewöhnlichen Kalk-Alkaligläsern) ist nach Obigem die Ursache dieser sehr gefürchteten Erscheinungen. Zufügung von Thonmergel hob, wie Verf. es gesehen, das Rauhen auf. Bei Benutzung von feldspathhaltigen Sanden (Thüringen), thonigen Kalken, kommt diese Unzuträglichkeit nicht vor.

Andauerndes, starkes Erhitzen bringt aber alles Glas zum Krystallisiren; das zeigt das Réaumur'sche Porzellan. — So wird denn der amorphe, sprichwörtlich glasige Zustand nur bei umsichtiger Arbeit erhalten.

Das oberflächliche Rauhen, welches beim Erhitzen zu weicher, mangelhafter Gläser (so z. B. beim Rohrbiegen) oft und namentlich bei derartigen, längere Zeit gestandenen Röhren sich zeigt, ist von vorstehender Erscheinung völlig verschieden. Dabei bleibt nämlich der Kern klar, nur die oberste Schicht trübt sich unter Ablösung glimmerartiger Blättchen. Diese Erscheinung beruht in einer oberflächlichen, bei den weichen Gläsern alsbald eintretenden Verwitterung durch Luftfeuchtigkeit; es bilden sich Hydrosilicate, welche beim Erhitzen ihr Wasser verlieren und abblättern.

---

[1]) Abh. d. Verf. Verh. d. Ver. f. Gew.-Fleiss in Preussen, 1888.

Genügende Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, Säuren, Salzlösungen ist wohl eine der wichtigsten an das Glas zu stellenden Anforderungen. Derselben kann durch ein richtiges Mischungsverhältniss der Materialien voll und ganz entsprochen werden. Die an der Luft bald einen Beschlag bekommenden Gläser (Spiegel-, Fenster-, Hohl-, Apparatgläser) sind der billigen Production halber aus leicht schmelzenden, mit Alkali überbürdeten Sätzen hergestellt. Eigenartig ist der Angriff, den derartige Gläser in heissen, feuchten Räumen erleiden. Der Verf. analysirte eine für sterilisirte Conserven benutzte Flasche, welche mit Gruppen von Krystallen belegt war, die als Zeolithbildungen (Hydrosilicat) erkannt wurden. Die Analyse ergab:

$$Si O_2\ 69{,}96,\ Ca O\ 6{,}70,\ Al_2 O_3\ 0{,}65,\ Na_2 O\ 23{,}69.$$

Absolut widerständig ist kein Glas. Schwieriger nimmt man den Angriff wahr, wenn eine grössere Menge Wasser eine Glasfläche gleichmässig bedeckt und das Zersetzungsproduct aufnimmt, als wenn nur geringe Menge desselben in anderen, das Wasser nicht bindenden Flüssigkeiten, so z. B. in dem gewöhnlichen, nicht sorgsamst rectificirten Aether enthalten ist. Daraus erklärt der Verfasser[1]) die Bildung der Knötchen in den Aetherlibellen, welche die freie Bewegung der Luftblase hindern, sowie ein derartiger Ansatz in Standflaschen, worin sich ätherische Tincturen befinden, namentlich wenn diese Flaschen aus einem weichen Glase hergestellt sind.

Prüfung des Glases.

Bei der grossen Verschiedenheit der Qualität des Glases sind expeditive Prüfverfahren allgemein und insbesondere dann von grossem Interesse, wenn es sich um die Beurtheilung der Güte des für wissenschaftliche Instrumente und Geräthe verwendeten Glases handelt.

Die Mangelhaftigkeit des Glases in Geräthen, Scheiben, Tafeln kündigt sich durch einen nach längerer Zeit darauf sich bildenden Beschlag an, an dem der Staub stark haftet. Dies ist namentlich bei den zu weichen, mit einer feuchten Schicht beschlagenden Kaligläsern der Fall, tritt aber auch bei ungeeignet zusammengesetzten Natron- resp. Natron-Kaligläsern ein. Das Bestehenbleiben des Glanzes ist ein sehr charakteristisches Merkmal guter, widerständiger Gläser.

Der Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen stellte 1860 eine Preisaufgabe wegen eines expeditiven Prüfverfahrens. Die von demselben als geeignet befundene Methode[2]) besteht darin, dass das mit

[1]) Verh. des Ver. f. Gew.-Fleiss in Preussen, Juni 1888.

[2]) Preisschrift des Verfassers von 1863.

Wasser, dann mit Alkohol gesäuberte Probestück den Dünsten rauchender Salzsäure während 24 Stunden ausgesetzt wird; die Probeplatte befindet sich über einer mit einer Glocke bedeckten Schale, die die Salzsäure enthält. Auf dem Schalenrande liegen Glasstäbchen, auf denen die Probe ruht. Man lässt in einem staubfreien Raume den feuchten Säurehauch abdunsten. Je nach der Beschaffenheit des Glases zeigt sich nun, und zwar bei mangelhaften Gläsern ein starker Beschlag, ein geringerer bei den besseren und nur ein zarter Hauch bei den guten, der bei den besten Sorten fast ganz verschwindet.

Bei Hohlglasartikeln, so insbesondere bei den zu chemischen und forensischen Arbeiten bestimmten Geräthen, beurtheilt man die Stärke des Angriffes durch Flüssigkeiten resp. die Widerständigkeit durch Ermittlung der Menge der in Lösung gegangenen Glassubstanz. Für diesen Zweck ist vorgeschlagen worden, gewogene Geräthe (Kolben, Gläser) mehrere Tage mit Salzsäure stehen zu lassen, alsdann wieder zu wiegen. Da die Abnahme dabei sich innerhalb kleiner Ziffern zu bewegen pflegt, so ist weiter vorgeschlagen worden, das qu. Glas in Pulverform der Wirkung der Säure auszusetzen. Dabei treten leicht wegen der Korngrösse Unsicherheiten ein, auch gewinnt man kein sicheres Bild über die Reaction, auf die Flächeneinheit bemessen[1]).

Letzteres wird durch die Behandlung von Geräthen von festgestellter Oberfläche mit den betr. Flüssigkeiten erzielt. So wurden bei den von Emmerling unter Bunsen's Auspicien 1869 ausgeführten Untersuchungen bestimmte Mengen von Wasser, Säuren, Salzlösungen etc. in Kolben gebracht, deren Glaszusammensetzung ermittelt war, und es wurde der durch Kochen eintretende Gewichtsverlust weicherer sowie härterer Glasarten ermittelt. Dabei erwies sich ein wesentlich stärkerer Angriff bei ersteren. Auch bestätigte sich die frühere Beobachtung, dass das Glas zu Anfang stärker als später angegriffen wird, dass eigenthümlicherweise die Säuren weniger stark als das Wasser einwirken, dass alkalische Lösungen das Glas ungleich stärker afficiren.

Das Prüfverfahren ist 1884 von Henzold und Kreusler dahin modificirt worden, dass durch ein Titrirverfahren mit normirter Säure die Menge des vom Wasser aufgenommenen Alkalis ermittelt worden ist. — In letzterer Zeit ist die gleiche Methode mit der Maassgabe angewendet und als neu hingestellt worden, dass statt der damals gebräuchlichen Alkaliindicatoren (Lackmus etc.) die jetzt allgemein benutzten Phthaleïnderivate verwendet wurden.

---

[1]) Auf den Grad der Vermehrung der elektrischen Leitungsfähigkeit des Wassers in Folge der Aufnahme von mehr oder weniger Quantum Alkali aus verschieden qualificirten Gläsern basirt Kohlrausch eine technische Prüfungsmethode des Glases. Pogg. Ann. Bd. 44 (neue Folge) S. 577.

Nun ist in neuerer Zeit die oft vorkommende Mangelhaftigkeit des zu chemischen Geräthen verwendeten Glases beklagt worden. So kam dem Verf. ein Bruchstück von einer feingetheilten Bürette zur Hand, deren Flächen so stark angegriffen waren, dass man die Theilung kaum noch erkennen konnte. Die Analyse ergab (Polyt. Centralblatt von 1889) das von allen früher vom Verfasser untersuchten Glasarten ungünstigste Molecülverhältniss:

$$\begin{array}{ccccc} Si\,O_2 & : & Ca\,O & : & \left\{\begin{array}{l} K_2O \\ Na_2O \end{array}\right. \\ 15{,}5 & & 1 & & 4{,}9. \end{array}$$

Dieser Fall gab ihm Anregung, der Apparatglas-Frage näher zu treten. Zu dem Ende wurde zunächst das Glas von Kochgeräthen untersucht, die vorzüglich qualificirt waren, ihren Glanz beim Aufbewahren behielten und bei längerem Auskochen mit Wasser nur minimale Mengen von Substanz abgaben. Die im Sprechsaal vom 2. April 1891 publicirte Analyse dieses gegen 2 Proc. Thonerde enthaltenden Glases führte zu den Ziffern des Molecülverhältnisses:

$$\begin{array}{ccccc} Si\,O_2 & : & Ca\,O & : & \left\{\begin{array}{l} K_2O \\ Na_2O \end{array}\right. \\ 7{,}2 & & 1 & & 1{,}3 \end{array}$$

Als Gegensatz wurde an dieser Stelle auch die Analyse des Glases eines Kolbens publicirt, der bei circa 0,8 L. Wasserinhalt bei etwa vierwöchentlichem Stehen im Laboratorium im Innern schleimig beschlagen erschien und 0,162 g abgegeben hatte. Das Molecülverhältniss war:

$$\begin{array}{ccccc} Si\,O_2 & : & Ca\,O & : & \left\{\begin{array}{l} K_2O \\ Na_2O \end{array}\right. \\ 11{,}8 & & 1 & & 2{,}6 \end{array}$$

Bei den Versuchen, ein dem geschilderten guten Glase ähnliches hervorzubringen, machte sich die strenge Schmelzbarkeit sehr geltend, dabei auch die grössere Schwierigkeit beim Verblasen. Beide Momente bedingen nun nicht allein eine namhafte Erhöhung des Preises, sie involviren auch immerhin eine Unsicherheit in der regelmässigen Ausführung der Artikel nach solchem Satze.

Diese Erwägung gab Anlass, der Frage näher zu treten, ob nicht dem praktischen Bedürfnisse ein etwas leichter schmelzbares Glas schon entspricht, dessen sichere Ausführung eher zu erwarten ist. Demzufolge hat der Verfasser im Verein mit Herrn Dr. E. Sauer[1]) die Untersuchung zahlreicher, im Handel vorkommender Gläser und zwar in der Art ausgeführt,

[1]) Vergl. Ber. der deutsch. chem. Ges. 1892, S. 70—75.

dass Kölbchen von 100 ccm Inhalt, deren Glassubstanz analysirt worden, nach wiederholtem Ausspülen mit siedendem Wasser während 5, resp. 3 Stunden mit Wasser, Säuren etc. ausgekocht und der Gewichtsverlust ermittelt wurde. Das Auskochen geschah der praktischen Anwendung gemäss auf einer Unterlage (Drahtgaze, Asbest) über der Flamme, nicht durch Erhitzen im Wasserbade; denn in Folge der intensiveren Erhitzung der Glaswand ist die Stärke des Angriffs eine ungleich grössere, wesshalb denn auch das Digeriren mit Wasser, etwa bei 80° C., kein dem praktischen Gebrauche entsprechendes Bild ergiebt.

Sodann wurden zur Feststellung der länger dauernden, z. B. 2monatlichen Einwirkung alkalischer Lösungen (Titrirflüssigkeit) jene Kolben (von 100 ccm) mit gesättigter Barytlösung, andere (von 200 ccm) mit Normal-Kalilösung gefüllt und deren Abnahme festgestellt.

Das Resultat dieser Prüfungen geht aus folgenden Tabellen hervor.

Glassorten		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Einwirkung von Wasser, 5 Stdn.	Abnahme eines 100 ccm-Kolbens in Milligrammen	62½	31½	29½	17	13	9½	7½	7½	5	4½
Schwefelsäure, 25 Proc., 3 Stdn.		—	43½	35	8	7	6½	5½	5	5	3
Salzsäure, 12 Proc., 3 Stdn.		85	—	21	4	2½	1½	1	1	keine	keine
Ammoniak, 10 Proc., 3 Stdn.		—	—	62	11	8½	7½	7½	6	5	5
Phosphors. Natron, 2 Proc., 3 Std.		—	—	81	64	40	35½	34	30	15	12½
Kohlens. Natron 2 Proc., 3 Stdn.		283	160	130	124	50½	45	42	42	26½	25
Kali		23	19½	16½	10½	8½	8½	8	8	7½	7
Baryt		14	10½	8½	6	5½	5	5	5	5	4½

Analysen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
SiO_2 . . .	76·22	74·09	76·39	68·56	74·48	74·69	66·75	74·12	77·07	74·40
Al_2O_3 . . .	—	0·40	0·50	1·85	0·50	0·45	1·31	0·50	0·30	0·70
CaO . . .	4·27	5·85	5·50	7·60	7·15	7·85	13·37	8·55	8·10	8·85
K_2O . . .	—	7·32	4·94	2·24	6·64	8·64	15·50	4·86	3·75	4·40
Na_2O . . .	19·51	12·34	12·67	19·75	11·23	8·37	3·07	11·97	10·78	11·65
	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00
Molecülverhältnisse:										
$SiO_2 : CaO : \begin{cases} Na_2O \\ K_2O \end{cases}$	17 : 1 : 4	11 : 1 : 2·6	12·7 : 1 : 2	10 : 1 : 3	9·5 : 1 : 2	8·8 : 1 : 1·6	4·5 : 1 : 0·80	8 : 1 : 1·6	8·8 : 1 : 1·5	8 : 1 : 1·5

Als besonders widerständig erwies sich ein nach dem Satze der Fenstergläser zusammengesetztes, schwer schmelzbares, ferner vor Allem ein höchst feuerbeständiges böhmisches, für Verbrennungsröhren benutztes Glas:

	Fensterglas:	Böhmisches Glas:
SiO_2	71·22	79·82
Al_2O_3	1·50	0·40
CaO	15·00	6·50
K_2O	—	13·28
Na_2O	12·28	—
	100·00	100·00

Verhältniss der Molecüle:

4·4 : 1 : 0·7 11·5 : 1 : 1·2

Bei diesen blieb der Angriff durch Wasser und obige Säuren unter, resp. bei 1 mg.

Damit ist die Grenze der Leistungsfähigkeit der Kalk-Alkaligläser gekennzeichnet.

Aus dieser Aufstellung erhellt wiederum (vergl. früher Gesagtes), wie die Widerstandsfähigkeit des Glases mit dem Kalkgehalte sich rasch steigert. Die Fälle grosser Mangelhaftigkeit, welche in der Praxis so vielfach zu beklagen sind, haben ihren Grund in erster Linie in dem zu knapp bemessenen Kalkgehalte. Kalkarme Gläser sind sehr leicht flüssig und sind wegen ihrer billigeren Production, wegen Ersparniss an Brennstoff, Arbeit und Zeit zum grossen Nachtheil der Consumenten oft auf den Markt gebracht worden.

Die quantitative Analyse des Glases.

Die Bestandtheile der hier in Betracht gezogenen weissen Kalk-Alkaligläser, des grünen Flaschenglases und des Bleiglases sind: Kieselsäure, Thonerde, Kalk, neben Magnesia, beide Alkalien, ferner Eisen-, Mangan-, Bleioxyd, auch Borsäure. Dabei kommen dann, aber wesentlich seltener, Zinkoxyd, Baryt und andere Oxyde vor. Von den färbenden Agentien der colorirten Gläser wird hier abgesehen.

Nach der jetzt wohl in den meisten Fällen angewendeten Methode macht man von der Glasprobe zwei sogen. Aufschlüsse, den einen durch Auflösen mit Flusssäure, den anderen durch Schmelzen mit Soda. Ersterer dient zur Bestimmung sämmtlicher Bestandtheile mit Ausnahme der Kieselsäure; letzterer bezweckt hauptsächlich Bestimmung dieser Säure, wird dabei auch wohl benutzt zur controlirenden zweiten Ermittlung der übrigen Bestandtheile, ausgenommen der Alkalien.

Für beide Akte muss das Glas sehr fein gepulvert sein. Um diese Arbeit bequem auszuführen, schreckt man das Glas, damit es recht spröde wird, ab. Zu dem Ende erhitzt man das Probestück (in einer Zange ge-

halten, oder in einem Platintiegel liegend) stark, betropft es mit Wasser und trocknet die zerborstene Masse dann völlig aus.

Zum Pulverisiren eignet sich vortrefflich der bei Mineralanalysen so oft benutzte sogen. Diamant-Mörser, aus hartem Stahl gefertigt. Dabei füllt man den Cylinder etwa zu $^1/_3$ mit den Glasstücken, schlägt kräftig auf das Pistill, wiederholt dieses nach dem Aufrühren der Masse, und schüttet nun die gekleinerte Substanz auf ein feines Sieb aus Müllergaze, bringt den Rückstand dann wieder zu gleicher Behandlung in den Mörser. Das abgesiebte Pulver reibt man noch feiner in einer Achatschale. Von dem getrockneten Pulver wiegt man eine Probe von circa 2 g für den Flusssäure-, etwa 1,5 g für den Schmelzaufschluss ab.

Erstere Probe bringt man in eine geräumige Platinschale, durchfeuchtet sie mit Salz-, bei Bleigläsern mit Salpetersäure und giesst nun vorsichtig reine Flusssäure in den leeren Theil der geneigten Schale. Sehr vorsichtig lässt man nun in kleinen Partien die Säure an das feuchte Pulver treten, wobei unter sehr heftiger Wärmeentwicklung Fluorkiesel entbunden wird. Man lässt die mit überschüssiger Flusssäure versetzte Masse auf dem Wasserbade eindunsten und fügt der trockenen Masse etwas Flusssäure zu. Beim Rühren mit einem Platinspatel darf sich ein Knirschen nicht hören lassen.

Darauf betropft man die ausgetrocknete Masse mit conc. Schwefelsäure, um die Fluorverbindungen der Erden und Alkalien vom Fluor wieder zu befreien. Man erhitzt das anfangs stark schäumende Gemenge so energisch, dass der Schwefelsäure-Ueberschuss völlig verdampft, wobei der Boden der Schale zum dunkeln Glühen kommt. Nach dem Erkalten durchfeuchtet man die Sulfate mit Salz- oder Salpetersäure und fügt unter Erwärmen Wasser zu, wobei Alles ausser Bleisulfat in Lösung kommt.

Daraus fällt man zuerst die Thonerde und das Eisenoxyd, indem man die Lösung zum Sieden erhitzt, die Flamme entfernt und mit kohlensäurefreiem Ammoniak, einen starken Ueberschuss vermeidend, vermischt. Den leicht sich absetzenden Niederschlag filtrirt man ab, fängt das Filtrat in einem Becherglase auf, giesst es in die ausgespülte Platinschale zurück, kocht auf und fällt mit alkalifreier Oxalsäure den Kalk, wobei man beachtet, dass die Flüssigkeit freies Ammoniak enthält. Kurzzeitiges Kochen fördert sehr den Absatz des Kalkniederschlages, den man nach 6—8stündigem Stehen abfiltrirt, trocknet und dann bis zur Gewichtsconstanz sehr heftig glüht.

Das in einem Becherglase aufgefangene Filtrat verdampft man in der Platinschale (zuletzt auf dem Wasserbade), trocknet im Luftbade bei 110° völlig aus, und verflüchtigt nun vorsichtig die Ammoniaksalze. Der Rückstand, welcher die Alkalien enthält, wird mit wenig Wasser in eine gewogene kleine Platinschale gespült und auf dem Wasserbade zur Trockniss verdampft. Man betropft ihn dann mit conc. Schwefelsäure, um einge-

schlossene Chlorsalze etc. zu zerlegen, raucht den Ueberschuss jetzt ab. Um das eingeschlossene Bisulfat zu zersetzen, erhitzt man die mit einer Zange erfasste Schale unter Neigen rundum bis zum Glühen, trägt dann kleine Stückchen von kohlensaurem Ammoniak ein. Hierauf wägt man die Schale, wiederholt diese Operation bis zur Gewichtsconstanz. Um die Magnesia abzuscheiden, glüht man die Schale nochmals nach Zusatz von Oxalsäure. Die in den meisten weissen Gläsern nur geringfügige Menge von Thonerde, $^1/_2$ bis 1 Proc. betragend, in dem Grünglase dagegen oft reichlicher auftretend, scheidet sich, leicht filtrirbar, aus. Das Gewicht des aus dem Betrage berechneten Magnesiumsulfats bringt man von dem Gewichte der alkalischen Sulfate in Abzug. Nun handelt es sich um die Trennung von Kali und Natron mittelst Platinlösung. Zu diesem Ende vermischt man nach Finkener's vereinfachter Methode das zu einigen ccm verdunstete Filtrat unmittelbar mit Platinsolution und etwas Salzsäure, verdampft es bis zur Bildung einer Salzhaut und setzt der Lösung das etwa 10fache Vol. eines Gemenges von 2—3 Th. absol. Alkohol und 1 Th. Aether hinzu, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit obigem Gemische gut aus und lässt ihn austrocknen. Er enthält neben dem Kalium-Platinsalze das vom Alkohol gefällte Natriumsulfat. Behufs Bestimmung des Platins tarirt man einen (spitzen) Rose'schen Tiegel, den man mit einem anderen Tiegelchen bedeckt, schüttet möglichst den Niederschlag in den ersteren, calcinirt in dem anderen bei gelinder Hitze das Filter. Darauf leitet man Wasserstoff — es genügt auch Leuchtgas — durch den perforirten Deckel in den Rose'schen Tiegel, erwärmt mit einer bewegten Flamme gelinde, bis kein Geruch nach Salzsäure mehr bemerkbar ist. So operirt man auch mit dem Decktiegel. Jetzt laugt man den Inhalt beider Tiegel mit heissem Wasser aus, welches Natriumsulfat und Chlorkalium löst und etwas Kohle enthaltendes Platin hinterlässt. Beide Tiegel glüht man nach sehr vorsichtigem Trocknen zur Verbrennung der Kohle aus und wägt. Es entsprechen dann 100 Th. des gefundenen Platins 88 Th. Kaliumsulfat. Davon enthalten 100 Th. 54,0 Th. Kali. Von dem Gewichte des Sulfat-Gemisches subtrahirt man das des Kaliumsulfats, berücksichtigt auch den Betrag des Magnesiumsulfates und erhält so die Menge des Natronsulfates, von welchem 100 Th. 43,7 Th. Natron repräsentiren.

Die bei solchen Trennungen der als Sulfate vorhandenen Alkalien vorgenommene vorherige Ausfällung der Schwefelsäure durch Chlorbarium vermehrt die Arbeit und kann also nach Finkener's Vorschlag umgangen werden.

Bei einem grösseren Gehalte an Magnesia (Grüngläser) empfiehlt sich deren Ermittelung in einer besonderen Probe.

Bei umsichtiger, wohlgeübter Ausführung dieses Flusssäure-Aufschlusses kann man füglich die Kieselsäure aus der Differenz berechnen; sicherer

aber ist deren direkte Bestimmung durch den Schmelzaufschluss mit Soda. Zu diesem Ende vermischt man circa 1,5 g Glaspulver mit der 3—3½ fachen Menge reinen, trockenen kohlensauren Natrons, indem man dasselbe in einen geräumigen Platintiegel einträgt, letzteres partienweise zufügt und mit einem abgerundeten Glasstabe durchmengt. Nun erhitzt man sehr sorgfältig den Tiegel auf einem gut regulirbaren Gasgebläse, lässt denselben zuerst unbedeckt, beachtet wohl das beim Schmelzen eintretende heftige Steigen des Inhaltes und erhitzt später bei bedecktem Tiegel bis zum ruhigen Flusse. Dann bläst man den Tiegel kalt und stellt ihn auf eine metallene Unterlage.

Nach dieser raschen Erkaltung löst sich die Schmelze durch gelindes Klopfen (gegen den Tiegelboden) leicht ab. Man bringt sie in eine geräumige Platinschale, lässt sie mit etwa 100 ccm Wasser übergossen während der Nacht erweichen und füllt auch den Tiegel mit Wasser an. Ist die Schmelze zergangen, so fügt man den auch erweichten Rest vom Tiegel hinzu, und versetzt den Restinhalt der bedeckt gehaltenen Schale mit reiner Salzsäure in kleinen Partien, wobei man sich wohl vor dem spritzenden Schäumen hütet. Man dampft dann auf einem Wasserbade unter Umrühren die breiige Masse zur Trockniss ab, erhitzt darauf während etwa ½ Stunde in einem Luftbade die bedeckte Schale auf circa 130°, damit die Kieselsäure total unlöslich und gut filtrirbar wird. Dann nimmt man mit siedend heissem Wasser die Masse auf und filtrirt möglichst rasch über ein gut ziehendes Filter die warm erhaltene Flüssigkeit. Die Waschung des Niederschlages der Kieselsäure erfordert ½—¾ L. heisses Wasser, weil die Salze an ihr stark haften. Man erkennt die Endigung daran, dass Tropfen des Waschwassers Silberlösung nicht mehr fällen.

Das langsam getrocknete Filter, im Trichter belassen, trocknet man (im Luftbade) bei circa 140° völlig aus, da beim Glühen die feuchte Kieselsäure stark stäubt. Dann erst giebt man sie in den Platintiegel, legt das zusammengefaltete Filter darauf und erhitzt den bedeckten Tiegel, langsam die Temperatur steigernd. Nur grössere Uebung schützt hier vor durch Verstäubung bewirkten Fehlern. Den gut bedeckten Tiegel glüht man stark, zuletzt auf dem Gasgebläse, bis zur Gewichtsconstanz. Der Tiegel muss im Exsiccator erkalten und bald gewogen werden, da die Kieselsäure höchst hygroskopisch ist.

In dem Filtrate der Kieselsäure kann man Kalk und Thonerde behufs der Controle wiederum bestimmen.

Um das Eisenoxyd, das in den Grüngläsern reichlich enthalten ist, genau zu bestimmen, schliesst man eine grössere Probe (5—6 g) auf, reducirt in bekannter Weise das in der Lösung befindliche Eisenoxyd mit Zink und titrirt dann mit Chamäleon.

Halbirt man die Probelösung, so lässt sich aus dem zweiten Theile derselben das Mangan durch Bromdampf fällen.

Auch für die Bestimmung des Zinks stellt man einen besonderen Aufschluss mit Flusssäure her, fällt es aus der mit essigsaurem Natron versetzten, nur schwachsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff und bestimmt es durch Wägung des im Wasserstoffstrome geglühten Schwefelzinks.

Auf einen Bleigehalt prüft man vorher die Gläser, schon im Interesse der Platingeräthe. Die Schwärzung des Glases vor der Lampe zeigt bereits kleine Beträge darin an. Um das Blei zu bestimmen, stellt man einen Flusssäureaufschluss her, dampft mit Salpetersäure ein und fällt das Blei mit Schwefelwasserstoff. Der getrocknete Niederschlag wird gemischt mit Schwefelblumen in einem Rose'schen Tiegel im Wasserstoffstrome geglüht und gewogen.

Dabei sei noch bemerkt, dass wegen der sehr geringen Löslichkeit des Bleisulfates dasselbe mit dem Kalke im erst beschriebenen Flusssäureaufschlusse nicht in Lösung geht. Es kann durch Abfiltriren getrennt und gewogen werden. Ein besonderer Aufschluss aber ist für exactere Bestimmungen angezeigt.

Behufs der Ermittlung der färbenden Agentien in den farbigen Gläsern ist ein Aufschluss einer grösseren Menge Substanz geboten. Man operirt dann nach den allgemein gültigen Methoden zur Trennung dieser Stoffe, wobei die der Oxyde von Kupfer, Zinn, Kobalt, Nickel, Uran, Chrom, Antimon, auch Eisen in bekannter Weise auszuführen ist.

Die Mörtelindustrie.

Von

Dr. Böckmann.

Nicht ohne Absicht hat der Herausgeber den vorliegenden Abschnitt „Mörtelindustrie“ ausführlicher behandelt, denn er nimmt in hervorragendem Maasse das analytische Interesse und die analytische Thätigkeit des technischen Chemikers in Anspruch. Die viele und theilweise sehr grosse Fabriken umfassende Cement-Technik gehört zu den Industrien, welche ihr analytisches Prüfungssystem am eingehendsten und vollkommensten ausgebildet haben. Dabei ist der Analytiker hier mehr wie anderswo verpflichtet, sich ganz genau an bis auf's Kleinste vorgeschriebene Prüfungsregeln zu halten, falls er verwerthbare und gültige Resultate erzielen will. Kalkstein und Kalk wird von zwei mächtigen Grossindustrien, der Zucker- und Ammoniaksodafabrikation, aber auch sonst von zahlreichen anderen wichtigen Industrien in mehr oder weniger erheblichen Quantitäten als Rohmaterial für Kohlensäureerzeugung, zur Scheidung etc. etc. verwendet. Was aber den ganzen Abschnitt „Mörtelindustrie“ ausserdem so wichtig für alle chemische Fabriken macht, ist die einfache Thatsache, dass jede grössere Fabrik, die diesen Namen mit einigem Rechte verdient, in die Lage kommt, eigene Bauten von eigenen Maurern unter der Leitung eigener Bauführer oder Architecten ausführen, d. h. also auch das von anderen Fabriken bezogene, resp. in der eigenen Fabrik selbst hergestellte Mörtelmaterial und Mörtel-Rohmaterial vom chemischen Laboratorium der letzteren untersuchen zu lassen.

I. Kalkstein und Kalk.

A. Kalkstein.

Der kohlensaure Kalk findet sich in der Natur krystallisirt (Kalkspath, Arragonit), krystallinisch (Marmor), derb (die verschiedenen Kalksteine) und erdig (Kreide). Von diesen vier Arten wird die erste gar nicht, die zweite nur verhältnissmässig selten in Form von Marmorabfällen, die beiden letztgenannten dagegen ausserordentlich häufig technisch verwendet.

Die Kalksteine kommen in zahlreichen Arten vor und sind im Folgenden die hauptsächlichsten derselben nach dem Alter verzeichnet: 1. Der Grauwackenkalk (Uebergangskalk) ist der Kalkstein des Uebergangsgebirges. Er ist von mehr muscheligem als splitterigem Bruche, ein- oder auch mehrfarbig. 2. Der Kohlenkalk, meist dunkelgrau, findet sich in den Steinkohlengebieten und ist reich an Versteinerungen. 3. Zechstein ist ein thoniger Kalkstein von grauer, grauschwärzlicher oder gelblicher Färbung. Kommt zusammen mit dem schwarzen Kupferschiefer vor. 4. Muschelkalk (aus der Triasformation) liegt zwischen dem bunten Sandstein und Keuper. Er ist sehr häufig thonhaltig, von grauer, brauner oder gelber Farbe. Enthält zahlreiche (namentlich thierische) Petrefacten. 5. Liaskalk. Dunkelgrau, in's Schwarzbräunliche gehend, liegt unmittelbar auf dem Keuper. Reich an Versteinerungen, häufig Thon und Bitumen enthaltend. 6. Jurakalk ist stets hell (weiss, graulich, gelblich, röthlichweiss, bläulichgrau) und ebenfalls reich an Petrefacten. Hierher gehört auch der Plattenkalk (Solenhofener lithographischer Stein). 7. Der Alpenkalk gehört der Trias-, Jura- und Kreideformation an. 8. Der Grobkalk ist häufig sehr stark mit Quarzsand vermischt und wird desshalb mehr als Sand- wie als Kalkstein gebraucht. 9. Die Süsswasserkalke (Kalktuffe, Tropfsteine, Wiesenkalke) bilden sich noch heute. Sie sind locker und brennen sich desshalb leicht.

Die Kreide, welche bekanntlich grösstentheils aus den Schalen von Meeresthierchen besteht, kommt meistens sehr rein vor, enthält zuweilen aber auch grössere Beimengungen von Thon (mergelige Kreide) und Sand.

Die gewöhnlichen, so gut wie nie fehlenden Beimengungen der Kalksteine sind Kieselsäure und Sand, Thon, Eisenoxyd und Thonerde,

kohlensaure Magnesia, organische Substanz (Bitumen, Kohle), Feuchtigkeit. Hierzu kommen als seltenere, resp. seltener bestimmte Bestandtheile: Manganoxyd, Salze der Alkalien, Schwefelkies, Calciumphosphat. — Ein zunehmender Gehalt an Thon vermindert die Härte, Festigkeit und das specifische Gewicht des Kalksteines. Derartige Steine zeigen ein erdähnliches Ansehen und geben beim Anhauchen Thongeruch. Kalksteine von 10 Proc. Thon und darüber nennt man thonige Kalksteine (Mergel) und spricht weiter von Kalk- und von Thon-Mergel, je nachdem der eine oder der andere Bestandtheil vorwaltet. Mit steigendem Gehalt an Magnesiumcarbonat wird das specifische Gewicht und die Härte erhöht und der Kalkstein zeigt ein krystallinisches Gefüge.

Je reiner der Kalkstein, desto reactionsfähiger der hieraus gebrannte Kalk — eine Thatsache, mit welcher man beispielsweise bei der Melasseentzuckerung mittelst Kalk wohl zu rechnen hat. Für die so verschiedenartigen Verwendungen des Kalksteines und Kalkes sind unter den Beimengungen des ersteren hauptsächlich Thon, Kieselerde und kohlensaure Magnesia in grösseren Mengen schädlich. Kalksteine mit relativ viel Thon und Kieselerde sintern leicht beim Brennen, sie werden „todtgebrannt“. Thon und Kieselerde als unnützer Ballast vermehren bei der Herstellung von Kalkmilch den Kalkverlust, in der Zuckerfabrikation die Quantität des Scheideschlammes und hiermit die Zuckerverluste. Sodann führt der Thon auch Alkalien in den Zuckersaft, welche durch die Kohlensäure-Saturation nicht entfernbar sind und so die Melassebildung begünstigen. Der Zuckerfabrikant nimmt an, dass je 1 Th. in Salzsäure Unlösliches einem Verluste von 3—4 Th. kohlensaurem Kalk entspricht. Wenn also ein Kalkstein von 95 Proc. „kohlensaurem Kalk“ (hierbei inbegriffen die dem vorhandenen Magnesiumcarbonat äquivalente Menge Calciumcarbonat) mit 100 bezahlt wird, so kann ein Kalkstein von 85 Proc. „kohlensaurem Kalk“ nur etwa mit 60—70 bezahlt werden. — Thonige und dolomitähnliche Kalksteine sind bei der Feinglasfabrikation ausgeschlossen, weil sie die Strengflüssigkeit der Glasmasse erhöhen. — Ein grösserer Gehalt an kohlensaurer Magnesia hat, soweit es nur auf die Herstellung eines gehaltreichen Saturationsgases für Zucker und Ammoniaksodafabriken ankommt, nichts zu sagen, da ja das Magnesiumcarbonat ebenfalls die äquivalente Menge Kohlensäure entbindet. Auch bei der Verwendung eines aus dolomitähnlichem Kalkstein gebrannten Kalkes zur Ammoniakregeneration der Ammoniaksodafabriken schadet dieser Gehalt an Magnesia nicht, weil er ja ebenso gut wie Kalk die äquivalente Menge Ammoniak in Freiheit setzt. Anders verhält es sich aber, wenn dieser Kalk zur Scheidung in Zuckerfabriken benutzt wird. Da sich bei dieser Scheidung vor der Kalkfällung stets zuerst Monocalciumsaccharat bilden muss und die Magnesia mit Zucker kein ähnliches Saccharat, über-

haupt keine Verbindung bildet, so stellt ein grösserer Gehalt der Kalkmilch an Magnesiahydrat einen entsprechend grossen unnützen Kalkverbrauch und weiterhin einen entsprechenden Zuckerverlust im vermehrten Scheideschlamme vor. Ausserdem löscht sich ein gebrannter Kalk mit starkem Magnesiagehalt (wie überhaupt mit vielen Verunreinigungen) langsamer. — Ein grösserer Gehalt des Kalksteines an Eisenoxyd macht den daraus gewonnenen Kalk ungeeignet zum Weissen der Wände und zur Chlorkalkfabrikation.

1. Die vollständige technische Analyse des Kalksteins. Man entnimmt dem zu analysirenden Kalksteine eine grössere, etwa einen Schubkarren füllende, sorgfältige Durchschnittsprobe, schlägt von den Steinen geeignete kleinere Stücke ab und pulvert dieselben in einem grossen eisernen Mörser. Das Gepulverte wird durchgesiebt und das auf dem Siebe bleibende solange von Neuem gepulvert, bis Alles durchgegangen ist. Eine weitere Zerkleinerung (etwa im Achatmörser) ist völlig überflüssig.

a) Kieselsäure und Thon, Eisenoxyd, Thonerde, kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia. Genau 1 g gepulverter Kalkstein wird auf dem Uhrglase abgewogen und in flacher Porzellanschale (Durchmesser etwa 15—16 cm, Capacität 500 ccm) mit soviel Wasser befeuchtet, dass ein dünner, gleichmässiger Brei entsteht, welchen man vorsichtig durch allmählichen Zusatz mässig verdünnter Salzsäure löst. (Ein Bedecken der Schale mit einem Uhrglas ist bei den gewählten Dimensionen der ersteren nicht nöthig.) Es wird nun im stark kochenden Wasserbade unter häufigem Umrühren der Flüssigkeit mit einem Glasstabe zur Trockene gedampft. Die schon beinahe völlig trockene Masse wird durch Erhitzen der Porzellanschale auf einer Asbestplatte völlig getrocknet, nach dem Abkühlen mit ziemlich starker Salzsäure in solcher Menge versetzt, dass beim vorsichtigen Hin- und Herdrehen der Porzellanschale sich alles Lösliche fast vollständig löst. Nach einer halben Stunde wird heisses Wasser zugesetzt und die Kieselsäure (nach nöthigenfalls noch vorhergegangener kurzer Erwärmung der Schale auf einer Asbestplatte) abfiltrirt.

Das mit (kohlensäurefreiem) Ammoniak warm gefällte Filtrat wird einige Minuten nahezu kochend erhalten, der Niederschlag abfiltrirt, nochmals gelöst und die Fällung wiederholt[1]). Eisenoxyd und Thonerde

[1]) Wer viele Kalkstein-Analysen zu machen hat, wird finden, dass die hier geforderte zweimalige Fällung des Eisen- und des Kalkniederschlages durchaus keine analytische Pedanterie, vielmehr zur Erzielung guter Resultate nöthig ist. Sehr viele Analysen fallen allerdings auch ohne diese Cautelen gut aus, aber die absolute Gewähr für exacte Resultate wird nur durch die doppelten Fällungen erhalten. Für unbedingt nothwendig auch bei technischen Analysen halte ich die doppelte Fällung der Sesquioxyde, da man sonst (zwar nicht immer, aber doch

werden zusammen bestimmt. (Die Bestimmung des Eisenoxydes siehe unter *b*). Die Fällung der Sesquioxyde erfolgt zweckmässig in kleinen Bechergläsern von etwa 7 cm Höhe und ca. 150 ccm Capacität.[1])

Das Volumen der beiden vereinigten Filtrate des Niederschlages der Sesquioxyde wird bei richtigem Arbeiten etwa $^1/_6$ Liter betragen. Man nehme die Fällung des Kalkes in Bechergläsern vor, die etwa 12 cm hoch sind und ungefähr 700 ccm fassen. Man fällt den Kalk in ganz schwach siedender Lösung durch allmählichen Zusatz (siehe Note auf S. 656 u. 657) von oxalsaurem Ammoniak, lässt einige Minuten ganz schwach sieden, überzeugt sich durch Entfernen der Lampen von dem raschen Absetzen des Niederschlages und der vollständigen Ausfällung, fügt alsdann nochmals einen genügenden (ja nicht zu geringen) Ueberschuss von oxalsaurem Ammoniak hinzu[2]), füllt mit heissem Wasser zum Gesammtvolumen von 400—500 ccm auf und erhitzt noch kurze Zeit unter Umrühren zum schwachen Sieden.

Die jetzt — wenn die Fällung richtig vorgenommen wurde, was allein vor der Calamität des trüben Filtrirens des Kalkniederschlages oder der trüben Waschwasser beim Auswaschen sicher bewahrt — beim Unterbrechen des Erhitzens sofort hell und klar den Niederschlag absetzende Flüssigkeit muss unbedingt 12 Stunden bei einer mässig warmen Temperatur (50—60°) stehen bleiben. Wer den Kalkniederschlag schon vor dieser Zeit filtrirt, ist niemals sicher, richtige Resultate zu erhalten.

Nach diesen 12 Stunden wird das Volumen der Flüssigkeit durch freiwilliges Verdampfen auf etwa $^1/_3$ Liter concentrirt worden sein. Dies

---

nicht selten) einen analytisch nicht zu vernachlässigenden Gehalt an kohlensaurem Kalk in den Sesquioxyd-Niederschlag bekommen kann. Dagegen weiss ich sehr wohl, dass man bei eilenden technischen Analysen sich in vielen, um nicht zu sagen in den meisten Fällen von der doppelten Fällung des oxalsauren Kalkes dispensirt. Man möge dann wenigstens durch allmählichen Zusatz (entweder in einzelnen Portionen oder durch Ausfliessenlassen aus einer Pipette) des oyalsauren Ammoniaks dafür Sorge tragen, dass die mit dieser nur einmaligen Fällung verbundene Fehlerquelle (Mitfällen von etwas Magnesia) eine möglichst kleine sei (Man wird etwa um $^1/_5$ Proc. kohlensauren Kalk bei nur einmaliger Fällung zu viel finden können.)

[1]) Man möge derartige nähere Angaben über Grössenverhältnisse der bei vorstehenden Analysen anzuwendenden Bechergläser und Porzellanschalen und über die Volumenverhältnisse der zu fällenden Flüssigkeiten nicht für überflüssig halten. Solche präcise Angaben erleichtern ausserordentlich das rasche und sichere Analysiren.

[2]) Bekanntlich ist oxalsaurer Kalk in Chlormagnesiumlösung etwas löslich und muss desshalb unbedingt sämmtliche Magnesia in oxalsaure Magnesia übergeführt werden. Daher der nothwendige ziemlich beträchtliche Ueberschuss von oxalsaurem Ammon.

ist die richtige Concentration, um im Filtrate (falls man von der doppelten Fällung des Kalkniedrrschlages Abstand nimmt) ohne weiteres Eindampfen die Magnesia direct zu fällen. Da man $^1/_3$ des Volumens der Flüssigkeit an verdünntem Ammoniak bei der Magnesiafällung zuzusetzen pflegt, so darf das entstandene Gesammtvolumen, aus welchem sich der Magnesianiederschlag allmählich abscheidet, jedenfalls nicht über $^1/_2$ Liter betragen und wird man also zur Magnesiafällung mit Bechergläsern, die ebenso gross oder etwas grösser als die zur Kalkfällung verwendeten sind, gut auskommen.

Die ausgewaschenen Niederschläge von oxalsaurem Kalke lässt man inzwischen bei 100° einige Stunden im Trockenschranke[1]) trocknen und nimmt unterdessen die bei zweimaliger Fällung des Kalkniederschlages — welche hier nun besprochen sei — fast stets[2]) vor der Magnesiafällung nothwendige Concentration der vom Kalkniederschlage abfiltrirten und vereinigten beiden Filtrate vor.

Es ist vielleicht nicht ganz unnöthig, die Manipulation der doppelten Kalkfällung etwas näher zu besprechen. Man bringt die überstehende, vollkommen klare Flüssigkeit der ersten Fällung möglichst vollständig auf's Filter. Hierauf rührt man den im Becherglase verbliebenen Niederschlag zweimal mit heissem Wasser an, wobei man jedes Mal die abdecantirte Flüssigkeit auf das Filter bringt. Alsdann löst man den so möglichst ausgewaschenen Niederschlag im Becherglase wieder in Salzsäure unter schwachem Erwärmen, setzt etwas oxalsaures Ammoniak und Ammoniak in genügendem, geringem Ueberschuss hinzu (Prüfung auf vollständige Ausfällung durch Ammoniak!) und lässt den Niederschlag bei 50—70° etwa 1 Stunde klar absetzen. (Da es sich bei dieser zweiten Fällung lediglich um eine Wiederausscheidung des schon gebildeten oxalsauren Kalkes aus salzsaurer Lösung, nicht um eine Neubildung des Niederschlages handelt, so genügt selbstverständlich eine viel kürzere Zeit zur völligen Abscheidung desselben, als bei der ersten Fällung.)

Man filtrirt nun durch dasselbe Filter auch dieses Mal ab und wäscht mit warmem Wasser den Niederschlag aus, wobei man sich aber strenge davor zu hüten hat, frisches Waschwasser vor völligem Ablaufen des vorher aufgegebenen auf das Filter zu bringen. Sonst erhält man zu leicht trübe Filtrate.

Die vereinigten beiden Filtrate vom Kalk-Niederschlage werden in

[1]) Für technische Massenanalysen sehr geeignet ist mein von Dr. Muencke in Berlin zu beziehender, bei zahlreichen Trocknungen bestens sich bewährender „technischer Trockenschrank“ (Preis M. 325), dessen Beschreibung im 3. Bande dieses Werkes folgt.

[2]) d. h. immer, wenn das Gesammtvolumen beider vereinigten Filtrate wesentlich mehr als $^1/_3$ Liter beträgt.

ziemlich geräumiger Porzellanschale mit Salzsäure schwach angesäuert[1]) und auf dem Wasserbade bis zu dem etwaigen Volumen von $^1/_3$ Liter oder auch noch stärker eingedampft. Die in die Bechergläser geeigneter Grösse (S. 658 oben) gebrachten und erkalteten Flüssigkeiten werden (zweckmässig unter Anwendung eines mechanischen Rührapparates, vgl. S. 575) entweder mit phosphorsaurem Natron oder mit Phosphorsalz gefällt. Es ist richtig, dass bei Anwendung von Phosphorsalz der Magnesianiederschlag viel rascher entsteht als mit phosphorsaurem Natron. Indessen pflege ich doch, wenn es mir auf absolute Zuverlässigkeit der Resultate ankommt, letzteres Reagens zur Fällung vorzuziehen. Ob man den Magnesianiederschlag nach 1 Stunde — wie bei Anwendung von Phosphorsalz — oder nach 2 bis 3 Stunden — wie bei Gebrauch von phosphorsaurem Natron — vgl. S. 16 oben — abfiltrirt, ist ja ohnehin ziemlich gleichgültig, da man gerade bei technischen Massenanalysen die Zwischenzeit zwischen dem Ausscheiden und Abfiltriren der Niederschläge stets vollkommen gut mit Bestimmung der bis dahin aufgesparten Niederschläge von Kieselsäure, Sesquioxyden und oxalsaurem Kalk ausfüllen kann.

Es sei hier an die Mahnung von R. Fresenius „nicht zu langes, aber auch nicht zu kurzes Auswaschen des Magnesianiederschlages“ (eben noch sichtbares, weisslich-bläuliches Opalisiren ohne Spur einer wirklichen Trübung mit salpetersaurer Silbernitratlösung!) erinnert.

Wir kehren nun zu unseren getrockneten Niederschlägen von Calciumoxalat zurück! Das Calciumoxalat wird mittelst des Platinspatels möglichst vollständig in einen Platintiegel gebracht und in demselben bei beständig hin und her bewegter, den Boden des Tiegels eben schwach erglühen lassender Flamme in kohlensauren Kalk verwandelt[2]). Das Filter sammt daran noch haftendem Niederschlag wird in einen zweiten Platintiegel über dem Gebläse bis zum constanten Gewicht geglüht, der gefundene Aetzkalk auf kohlensauren Kalk umgerechnet und letzterer der gefundenen Hauptmenge hinzuaddirt[3]). — Man kann auch den oxalsauren Kalk in

---

[1]) Das schwache Ansäuern ist nöthig, weil Chlormagnesium beim Verdampfen in ammoniakalischer Lösung sich theilweise zersetzen könnte.

[2]) Man wiederholt das schwache Glühen nach der Wägung nochmals, um sich von der Gewichtsconstanz zu überzeugen. Diese wird sich hierbei, falls man das Glühen sorgfältigst ausgeführt hat, stets ohne Mühe ergeben. Ist jedoch zu stark erhitzt worden (Bläuung von neutralem Lackmuspapier durch den nach dem Wägen mit Wasser befeuchteten Niederschlag), so ist das nachträgliche Befeuchten mit Ammoniumcarbonatlösung ein umständliches und unsicheres, weil leicht Verluste verursachendes Nothmittel.

[3]) Diese auf zwei verschiedene Tiegel vertheilte Wägung des Kalkniederschlages (zum Haupttheile als Calciumcarbonat, zum sehr geringen Bruchtheile als Calciumoxyd) sieht sich lediglich in der Beschreibung vielleicht etwas complicirt

einem Muffelofen in viereckigen Platinkapseln (beide im späteren Abschnitte „Brennmaterialien“ beschrieben) oder in einem Hempel'schen Gasöfchen oder mittelst des Muencke'schen Patentbrenners (siehe 3. Bd. dieses Werkes) in Aetzkalk verwandeln, nachdem man sich durch vorheriges Probeglühen von 1 g reinem kohlensauren Kalk überzeugt hat, wie lange etwa das Glühen bis zum vollständigen Ausbleiben der Kohlensäure fortzusetzen ist. Kommt es auf sehr rasche Vollendung zahlreicher technischer Analysen an, so kann man das ganz oberflächlich (etwa $^1/_4$ Stunde) im Trockenschranke getrocknete (oder zur Noth auch nur auf einem porösen Thonteller u. dgl. vorsichtig durch wiederholtes sanftes Aufdrücken von seiner nassen Feuchtigkeit zum grösseren Theil befreite) Filter sammt Niederschlag zuerst ganz vorne in der schon vorgewärmten Muffel völlig trocknen, dann allmählich nach dem hinteren Ende der Muffel zur völligen Verbrennung und Veraschung des Filters und Verwandlung des Oxalates in Calciumoxyd schieben. Man kann auf diese Weise gut vier Platinkästchen mit Calciumoxalat-Niederschlägen gleichzeitig in dem Muffelofen bis zur Gewichtsconstanz glühen. Bei den heutigen hohen Preisen des Platins verursachen allerdings vier derartige Platinkästchen eine Ausgabe von ca. M. 80—100, die sich aber durch die vielfache sonstige Verwendbarkeit derselben (zu den in Fabriken so häufigen Aschenbestimmungen der Kohlen und Koks etc.) bezahlt macht.

Was die Behandlung des Magnesiumpyrophosphat-Niederschlages betrifft, so sei hier nur erwähnt, dass der technische Chemiker bei seinen meist eilenden Analysen sich fast nie die Zeit nehmen kann, den Niederschlag vor dem Glühen zu trocknen. Derselbe wird vielmehr (mit der Spitze nach oben) feucht (zweckmässig nach vorherigem Absaugen der Hauptfeuchtigkeit auf einem porösen Thonteller oder auf Filtrirpapier) in den Platintiegel gebracht und direct mit voller Flamme geglüht. Schwärzliche kleine, übrigens selten restirende Flecken des geglühten Niederschlages werden durch Umrühren mit dickem Platindraht, im Nothfalle durch (event. wiederholtes) Befeuchten des erkalteten Niederschlages mit gewöhnlicher reiner Salpetersäure, vorsichtiges Abrauchen derselben und Ausglühen des nun vollkommen weiss werdenden Niederschlages beseitigt.

b) Eisenoxyd und schwefelsaurer Kalk. 12,5 g nach S. 656 gepulverter Kalkstein werden auf einer jedenfalls 0,1 g scharf noch anzeigen-

---

an. In Wirklichkeit ist diese Methode nicht nur rasch ausführbar, sondern auch recht genau. Dabei wird der die Filterasche sammt dem geringen Bruchtheil (meist nur wenige Milligramme) von Aetzkalk enthaltende Tiegel bei beispielsweise 10 aufeinanderfolgenden Bestimmungen ununterbrochen und ohne Entleerung des Inhaltes benutzt, indem die soeben festgestellte Gewichtsmenge von Tiegel + Filterasche + Aetzkalk sofort wieder als Taragewicht für die folgende Bestimmung dient. Dagegen muss man selbstredend den resp. die Tiegel mit $CaCO_3$ jeweils wieder (durch sorgfältiges trockenes Ausputzen) reinigen und frisch wiegen.

den Wage (zweckmässig benutzt man die auf S. 185 beschriebene Wage) in einem Becherglase abgewogen, hierauf in Salzsäure gelöst, die Lösung in einen 250 ccm-Kolben über- und dort bis zur Marke aufgefüllt und hiervon 200 ccm durch ein trockenes Faltenfilter filtrirte Flüssigkeit (entsprechend 10 g Kalkstein) mit Ammoniak gefällt. Der oberflächlich ausgewaschene Niederschlag wird — um ihn desto sicherer schwefelsäurefrei zu erhalten — nochmals in Salzsäure gelöst und die Lösung nochmals gefällt. Der die Sesquioxyde und etwas Kieselsäure enthaltende Niederschlag wird noch feucht in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) gelöst und die mit Zink reducirte Lösung nach starker Verdünnung mit Wasser und nochmaligem Versetzen mit etwas verdünnter Schwefelsäure mit einer etwa 0,1 proc. Kaliumpermanganatlösung titrirt, von welcher man bei Kalksteinen mit circa 1 Proc. Eisenoxyd 40—45 ccm verbrauchen wird. Ich ziehe diese bekannte Art der Titration in schwefelsaurer Lösung (also mit Vermeidung einer salzsauren Lösung und des dann nöthigen Zusatzes von ca. 20 ccm einer 20 proc. Mangansulfatlösung) als viel schärfere Endreaction gebend entschieden vor. Man merkt sich das der titrirenden Flüssigkeit zur Reduction und zur Titration zugesetzte Gesammtvolumen der verdünnten (1 : 4) Schwefelsäure, sowie das zur Titration zugefügte Volumen destillirtes Wasser, ermittelt in einem besonderen Versuche die für dieses Säure und Wasser enthaltende Gesammt-Flüssigkeitsvolumen zur auf einige Zeit bleibenden schwachen Rosafärbung verbrauchten Cubikcentimer Chamäleonlösung und zieht diese Zahl ab von der Gesammtzahl ccm verbrauchten Permanganats.

Die beiden vereinigten Filtrate des doppelt gefällten Sesquioxyd-Niederschlages werden mit Salzsäure schwach sauer gemacht und aus der beinahe zum Sieden erhitzten Flüssigkeit die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

Diese Methode hat den Vorzug, Eisenoxyd und Calciumsulfat unter Vermeidung des zeitraubenden Abdampfens der salzsauren Flüssigkeit und Austrocknens des Eindampfrückstandes rasch neben einander zu bestimmen. Sehr häufig begnügt man sich aber, bei technischen Analysen von Kalksteinen nur die Sesquioxyde zusammen und das (selten über 0,1—0,25 Proc. betragende) Calciumsulfat gar nicht zu bestimmen.

c) Auch die Feuchtigkeit wird häufig bei technischen Analysen nicht bestimmt, da sie in der Regel unter $^1/_5$ Proc. betragen wird, also bei Betriebsanalysen vernachlässigt werden kann. Man sieht es den Kalksteinen und noch mehr dem Kalksteinpulver leicht an, wenn dieser Procentbetrag überschritten ist. Selbstverständlich wird man die Feuchtigkeit auf alle Fälle bestimmen, wenn die Steine kurz vorher dem Regen oder Wassertransport ausgesetzt waren.

3—5 g wie oben gepulverter Kalkstein werden 3—4 Stunden bei 110 bis 120° im Trockenschranke auf einem grösseren Uhrglase erhitzt.

d) Die Alkalien werden ebenso wie die organische Substanz im technischen Betriebe nur höchst selten (so gut wie gar nicht) bestimmt.

Die qualitative Prüfung auf Alkalien[1]) ist kaum nöthig, da solche in Spuren jeder Kalkstein zu enthalten pflegt.

Zu ihrer quantitativen Bestimmung benutzt man am besten die von A. Herzfeld[2]) angegebene Methode. Da es sich bei den Alkalien im Kalkstein meist nur um unter, jedenfalls nicht wesentlich über 0,1 Proc. ausmachende Beträge handelt, so thut man gut daran, etwas mehr Substanz als Herzfeld angiebt, zu nehmen, am besten wohl ca. 10 g. Diese Gewichtsmenge wird auf irgend eine passende Art (Perrot'scher Ofen etc.) bis zur völligen Zersetzung des Kalksteines geglüht. Alsdann zieht man den Glührückstand mit heissem Wasser aus, leitet Kohlensäure ein, um den gelösten Kalk zu entfernen, verdampft nach dem Filtriren unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zur Trockne, nimmt mit neutralem Ammoniumcarbonat (S. 169 No. 3) auf, filtrirt und erhält durch Verdunsten der Lösung und schwaches Glühen in einem gewogenen Platingefäss die Summe der Chloralkalien. Event. könnte man dann noch mittelst Platinchlorids die Menge des Kalis bestimmen.

Vgl. auch die Bestimmung der Alkalien nach Jäger und Krüss im Abschnitte „Cement".

e) Die organische Substanz des Kalksteines kann man einigermaassen genau nur nach dem immerhin noch approximativen Verfahren von R. Fresenius bestimmen, indem man den gepulverten Kalkstein in geeigneter Menge in einem Porzellan- oder Platinschiffchen vertheilt, im Sauerstoffstrom (wie bei Kohlenstoffbestimmung von Eisen) in einer Verbrennungsröhre im Verbrennungsofen erhitzt, die Kohlensäure im Kaliapparate absorbirt und für 58 Gewichtstheile Kohlenstoff (4,5 Theile Wasserstoff) 100 Theile organischer Substanz rechnet.

Die andere Methode: Wägen des Kieselsäureniederschlages sammt organischer Substanz, Glühen desselben und Ermittelung der letzteren aus der Differenz ist ganz unzuverlässig, falls es sich nicht um grössere Mengen organischer Substanz (wie bei bituminösen Kalksteinen) handelt. Aber auch dann muss man das Trocknen des SiO_2-Niederschlages unbedingt bei 120° (nicht darunter) vornehmen, da ein solcher zuerst bei 100° und dann bei 120° getrockneter Niederschlag schon an und für sich Gewichtsdifferenzen zeigt. Auch hat man zu bedenken, dass diese Methode nur die in verdünnter Salzsäure unlösliche organische Substanz finden lässt.

f) Die Zusammenstellung der Analysenresultate. Es ist im technischen Betriebe ganz allgemeine Sitte, von einer Kohlensäurebestim-

[1]) Nach Engelbach, Fresenius, quant. Analyse II, 334.

[2]) Dammer's „Lexikon der Verfälschungen" **1887**, 445.

mung des Kalksteins abzusehen, da eine sorgfältige sonstige Analyse desselben den Gehalt an „Gesammtkohlensäure", welcher Posten bei jeder correcten Kalksteinanalyse besonders angegeben werden muss, durch Berechnung genügend genau finden lässt. Man berechnet allen Kalk (nach Abzug des als Calciumsulfat enthaltenen kleinen Betrages) als Calciumcarbonat, alle Magnesia als Magnesiumcarbonat, aus welchen beiden Daten ihrerseits die Gesammtkohlensäure sich ergiebt. Es ist üblich, alles gefundene Eisen als Sesquioxyd (nicht etwa als Carbonat oder Oxydul) anzugeben. Eine gute Kalksteinanalyse soll, auch wenn man Wasser und Calciumsulfat (also mit Ausschluss von Alkalien und organischer Substanz) mitbestimmt hat, nur etwa 99,9 Proc. ergeben, da die beiden letztgenannten, nicht bestimmten Bestandtheile rund 0,1 Proc. betragen. Ergiebt die eben besprochene Zusammenstellung der Analysenresultate mehr als 100 Proc., so ist eine directe Kohlensäurebestimmung nothwendig, da alsdann unter Umständen ein Theil des Kalkes als Calciumsilicat im Kalkstein vorhanden sein kann, während man irrthümlich allen Kalk mit Ausnahme des an SO_3 gebundenen als Calciumcarbonat berechnet hatte.

g) Die directe Kohlensäurebestimmung, welche also in solchen Fällen erfolgen muss, und die auch sonst zur Controle der Resultate vorzunehmen jedenfalls nur nützen kann, nimmt man entweder in einem der bekannten Kohlensäurebestimmungsapparate (siehe bei Kalkmilch S. 673 die Bestimmung des kohlensauren Kalkes mit dem Bunsen'schen Kohlensäureapparate) oder mittelst des neuen Apparates von Lunge[1]) vor.

2. Die abgekürzte technische Analyse des Kalksteines.

Die hier unter a) und b) beschriebenen Prüfungen setzen voraus, dass der betreffende Kalkstein einen nur unbedeutenden Gehalt an kohlensaurer Magnesia hat, so dass man ohne grossen Fehler alles Carbonat als Calciumcarbonat berechnen kann.

a) Die Prüfung mit dem Baur'schen Apparate (S. 74) ist eine ausserordentlich einfache und bequeme und kann desshalb bestens empfohlen werden. Allerdings sind die Unterabtheilungen des Gasmessrohres am Baur'schen Apparate bis jetzt nur halbe Cubikcentimeter, entsprechend halben Procenten, so dass noch etwa Viertelprocente kohlensaurer Kalk abgeschätzt werden können. Indessen genügt dies vollkommen für derartige summarische Prüfungen der Technik, wo Kürze der Ausführung das wesentlichste Erforderniss ist. Wir geben nachstehend die Baur'sche Tabelle, welche die bei verschiedenen Temperaturen und Barometerständen abzuwägenden Milligramme Kalkstein angiebt, um in dem entwickelten Gas direct Procente kohlensauren Kalkes ablesen zu können.

[1]) Z. angew. Ch. **1891,** 232.

Tabelle der Gewichtsmengen Untersuchungs-Substanz für Gewichtsprocente an reinem kohlensauren Kalk.

Bar. mm.	10° C.	12½° C.	15° C.	17½° C.	20° C.
710	403 mg	399·5 mg	396 mg	392·5 mg	389 mg
715	406 -	402·5 -	309 -	395·5 -	392 -
720	409 -	405·5 -	402 -	398·5 -	395 -
725	412 -	408·5 -	405 -	401·5 -	398 -
730	415 -	411 -	407 -	403·5 -	400 -
735	418 -	414 -	410 -	406·5 -	403 -
740	421 -	417 -	413 -	409·5 -	406 -
745	424 -	420 -	416 -	412·5 -	409 -
750	426 -	422·5 -	419 -	415·5 -	412 -
755	429 -	425·5 -	422 -	418 -	414 -
760	432 -	428·5 -	425 -	420·5 -	417 -
765	434 -	430·5 -	427 -	423 -	419 -
770	437 -	433·5 -	430 -	426 -	422 -
775	440 -	436·5 -	433 -	429 -	425 -
780	443 -	439 -	435 -	431 -	428 -

Hat man beispielsweise eine Temperatur von 17½° und einen Barometerstand von 765 mm, so hat man zu Folge dieser Tabelle genau 0,423 g Kalkstein abzuwägen, um in den im Messrohr abgelesenen Cubikcentimetern Kohlensäure direct Procente kohlensauren Kalkes ablesen zu können.

b) Man löst 1 g Kalkstein in 25 ccm Normalsalzsäure (S. 156) und titrirt mit Normalnatronlauge zurück. Werden die von dieser verbrauchten Cubikcentimeter von 25 abgezogen, so ergiebt der Rest multiplicirt mit 2,8 den Procentgehalt von Kalk oder multiplicirt mit 5 den Procentgehalt von kohlensaurem Kalk.

c) Will man rasch ermitteln, welcher von zwei oder mehreren vorliegenden Kalksteinen für die Saturation am besten sich eigne (also am meisten Kohlensäure entwickele), so wird zwar schon die Prüfung sub a) hierfür einen genauen Anhalt geben. Rascher aber kommt man zum Ziele, wenn man in dem S. 78 beschriebenen Apparat die Kalksteine nach der dort angegebenen Weise prüft. Wägt man von den betreffenden Kalksteinen ausserdem je 5 g auf einer 0,1 g noch angebenden Wage im Becherglase ab, löst in Salzsäure, fällt mit Ammoniak und bestimmt den „Gesammt-Ammoniakniederschlag“ (Kieselsäure, Thon, Eisenoxyd, Thonerde), so hat man in kürzester Zeit ein für die Praxis sehr wohl verwerthbares Bild von der Qualität der in Frage kommenden Kalksteine.

Anhang. Die Analyse stark thonhaltiger Kalksteine erfolgt wie die des Cementes. Will man den Gehalt an Thon näher ermitteln, so schliesst

man den Kalkstein zuvor durch Glühen über dem Gebläse auf. (Sehr thonhaltige Mergel bedürfen hierbei noch eines besonderen Zusatzes von reinem, feingepulvertem, kohlensaurem Kalk.)

B. Kalk.

Im technischen Betriebe erstreckt sich die Untersuchung auf den aus den Kalköfen gezogenen gebrannten Kalk, auf die aus ihm hergestellte Kalkmilch und auf den bei ihrer Bereitung verbleibenden Rückstand.

Die ausserdem noch in vielen Industrien bei der Scheidung und Zersetzung von Flüssigkeiten mittelst Kalk gewonnenen rückständigen Schlammproducte können unschwer unter Zugrundelegung der in diesem Abschnitte besprochenen Methoden untersucht werden. (Vgl. auch bei dem Abschnitte „Zucker" die Untersuchung des Scheide- und Saturationsschlammes.)

1. Gebrannter Kalk.

Abgesehen von seiner wichtigsten Anwendung als Luftmörtel und von seiner Benutzung als Dünger dient der Kalk als billigste starke Base namentlich zur Fabrikation der Aetzalkalien, zur Regeneration des Ammoniaks aus den Chlorammoniumlaugen der Ammoniaksodafabriken, sowie überhaupt zur Gewinnung von Ammoniak aus seinen Salzen, zur Fabrikation des Chlorkalkes und chlorsauren Kalis, in der Sodafabrikation nach Le Blanc, als Zusatz zum Glase, in der Fabrikation der Kerzen, zur Herstellung von Alaun und schwefelsaurer Thonerde aus Kryolith, zum Reinigen des Leuchtgases, zur Scheidung der Zuckersäfte und zum Entzuckern der Melasse[1]). Für letzteren Zweck muss er bei den meisten hierfür gebräuchlichen wichtigeren Kalkverfahren[2]) fein gemahlen sein, und verlangt namentlich das Steffen'sche Ausscheidungsverfahren die Anwendung eines feinst gemahlenen (und vollkommen hydratfreien) Kalkstaubes.

Für Scheidungskalk muss der Kalkstein möglichst rein sein, so dass der daraus gebrannte Kalk mindestens 82—86 Proc. Calciumoxyd enthält. Von schädlichem Einfluss sind bei der Verwendung in der Rübenzuckerfabrikation Gyps und Alkalien und ist hierbei wohl zu beachten, dass die im unlöslichen Thone von thonigem Kalkstein vorhandenen Alkalien durch das Brennen im Kalkofen löslich gemacht werden. Die Alkalien beeinträchtigen die Krystallisationsfähigkeit des Zuckers. Ein in der Zuckerfabrikation verwendbarer Kalkstein darf keinesfalls mehr als 0,25 Proc. Alkalien enthalten.

---

[1]) Die Untersuchung von Zuckerkalk siehe in Bd. II dieses Werkes S. 296.

[2]) Ueber die Anwendung des Kalkes zur Melasseentzuckerung vergl. „Die Melasse und ihre Verwendung". Magdeburg 1887. J. Neumann.

Ebenso lästig ist für Scheidekalk ein grösserer Gehalt an Magnesia[1]), da letztere das Volumen des Scheideschlammes und hierdurch die Zuckerverluste vermehrt. Bei der Melasseentzuckerung ist der Gehalt des gebrannten Kalkes an Magnesia völlig werthloser Ballast, wie schon S. 655 näher erläutert wurde.

Man unterscheidet in der Praxis zwischen „fettem“ und „magerem“ Kalk. Kalksteine mit unter 10 Proc. „Thonsubstanz“ (d. h. ausser Thon, Kieselsäure und Sesquioxyde) liefern „fetten Kalk“. Kalksteine mit über 10 Proc. solcher fremder Beimengungen geben „mageren Kalk“. 1 Cubikmeter fetter Kalk giebt 2—3 Cubikmeter steifen Kalkbrei und 1 Cubikmeter magerer Kalk liefert 1—2 Cubikmeter Kalkbrei. Der Kalkbrei von fettem Kalk sieht rein weiss aus, fühlt sich fein und weich an und verträgt viel mehr Sandzusatz als solcher von magerem Kalk (siehe Näheres auf S. 668 bei „Kalkmörtel“), welcher gewöhnlich auch eine unreinere, dunklere Farbe hat und sich sandig anfühlt.

Unter „schwarzem Kalk“ versteht man einen mageren Kalk mit hydraulischen Eigenschaften, welcher aus thon- und bitumenhaltigem Kalkstein gewonnen wurde. Dieser zu Fundirungsarbeiten vielfach benutzte Kalk hat einen cementähnlichen Charakter und muss desshalb sowohl sein Brennen als sein Löschen mit Vorsicht geschehen.

Eine Untersuchung des gebrannten Kalkes wird nur selten vorgenommen. Man kann ja auch jederzeit die bei der Analyse des Kalksteines gefundenen Zahlen auf gebrannten Kalk umrechnen. Ausserdem sieht der Fabrikant durch die Prüfung der Kalkmilch und des bei ihrer Bereitung verbleibenden Kalkrückstandes ganz deutlich, ob der angewandte Kalk gut oder schlecht ist. Er wird desshalb die etwas lästige und (wegen sofortiger Absorption von Kohlensäure und Feuchtigkeit) etwas unsichere Analyse des gebrannten Kalkes in der Regel vermeiden.

Die Untersuchung des gebrannten Kalkes. a) Die Probenahme hat, um Absorption von Kohlensäure und Wasser zu vermeiden, direct an den Kalköfen zu geschehen, so lange der gezogene Kalk sich noch etwas warm anfühlt. Mittelst eines reinen Hammers zerschlägt man an Ort und Stelle nöthigenfalls eine grössere Anzahl solcher noch warmer Stücke in kleinere, bequem in eine mitgebrachte grössere Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel zu füllende Stücke. Letztere sind im Laboratorium möglichst rasch grob zu pulvern, worauf man die eilend gezogene Durchschnittsprobe in einer mit eingeriebenem Stöpsel verschliessbaren Probeflasche aufhebt. Trotz grösster Eile bei diesen Manipulationen ist selbstverständlich hierbei die Absorption von Kohlensäure und Wasser nicht gänzlich zu vermeiden.

---

[1]) Vergl. auch die Bemerkungen auf S. 655.

b) Die gesammte Kalkanalyse wird genau so wie die entsprechende des Kalksteines ausgeführt, d. h. 1,000 g der sub a) erhaltenen grob gepulverten Durchschnittsprobe werden sehr rasch auf einem Uhrglase abgewogen und in einer Porzellanschale von der auf S. 656 angegebenen Grösse mit etwas lauwarmem Wasser behufs Löschen befeuchtet. Man giebt dasselbe zuerst nur tropfenweise auf den Kalk, bis das Löschen beginnt, welches man sich selbst beendigen lässt. Alsdann giebt man noch etwas warmes Wasser hinzu, verrührt den ziemlich dünnen Kalkbrei gleichmässig und versetzt alsdann vorsichtig allmählich mit Salzsäure bis zu vollendeter Zersetzung und Lösung. Im Uebrigen verfährt man genau wie bei „Kalkstein".

Die Bestimmung der Alkalien erfolgt ebenfalls nach den bei „Kalkstein" angegebenen Methoden.

c) Die Prüfungen des Kalkes auf Ausgiebigkeit und auf „Stehen" werden meist durch den blossen Augenschein vorgenommen. Je grösser die Volumenzunahme des Kalkes beim Löschen, desto „ausgiebiger" und besser ist er[1]). Gut gebrannter Kalk ist leicht und bleibt längere Zeit in zusammenhängenden Stücken, ehe er zerfällt (d. h. er „steht"). Gut gebrannter Kalk muss sich beim Uebergiessen mit Wasser rasch erwärmen und löschen. Zu stark gebrannter Kalk löscht sich schwer oder gar nicht, zu schwach gebrannter löscht sich nur theilweise, während die ungelöschten Stücke starke Kohlensäurereaction geben.

d) Rasche Prüfung des gebrannten Kalkes auf seinen Gehalt an Kalk (nach Degener). Man wägt 100—150 g Kalk ab, löscht ihn völlig und bringt den Brei in einen Halbliterkolben. Man füllt bis zur Marke, pipettirt unter Umschütteln 100 ccm heraus, lässt dieselben in einen Literkolben fliessen, füllt auf und nimmt von dem gut gemischten Inhalt 25 ccm, welche man in eine Porzellanschale giebt. Man setzt einige Körnchen gefällten kohlensauren Kalk und etwas alkoholisches Phenacetolin (S. 134) hinzu und titrirt unter stetem Umrühren mit Normalsalzsäure. Man setzt letztere so lange hinzu, als die an der Einfallstelle gelb werdende Flüssigkeit sofort wieder roth wird. Wenn das Rothwerden einige Secunden auf sich warten lässt, liest man ab und setzt wieder zwei Tropfen Säure zu; wenn die Flüssigkeit jetzt gelb bleibt, so war die vorige Ablesung richtig; wenn sie wieder roth wird, so war es noch zu früh.

e) Die Prüfung des als Dünger verwendeten Kalkes kann summarisch wie folgt vorgenommen werden. Man bestimmt in 1 g Sub-

---

[1]) W. Michaelis hat zur Prüfung auf Ausgiebigkeit das Mörtelvolumenometer construirt. Deutsche Töpfer- und Zieglerzeitung X, 101; Feichtinger's „chemische Technologie der Mörtelmaterialien". Braunschweig **1885**, 6. Der Apparat ist im 3. Bd. der „Untersuchungsmethoden" beschrieben.

stanz genau nach S. 656 die Kieselsäure resp. das in Salzsäure Unlösliche und im Filtrate derselben die Sesquioxyde, sowie in der doppelten Gewichtsmenge einer zweiten Probe den Glühverlust (Wasser + Kohlensäure). Weitere 5 g werden in Salzsäure gelöst und ohne Filtration mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag gelöst und die Fällung wiederholt. Die vereinigten Filtrate werden zur Trockene verdampft, der Trockenrückstand wird mit Salpetersäure befeuchtet und im Filtrate die Phosphorsäure auf gewöhnliche Weise mit Molybdänlösung bestimmt.

Man zählt alle diese Bestandtheile zusammen, zieht die Summe von 100 ab und findet so durch Differenz Kalk und Magnesia.

Anhang.

Der Kalkmörtel und seine Prüfung[1]).

Sehr wichtig für die Güte des Mörtels ist die gute Leitung des Löschprocesses und die richtige Qualität des Sandes. Letzterer soll nach Löwe[2]) scharfkantig und möglichst rein sein, besonders nicht Humus und thonige Substanzen enthalten, welche jedenfalls durch Waschen entfernt werden müssten. Zwischen den Fingern zerrieben, soll er diese nicht beschmutzen und nicht stäuben, dabei knirschen und sich scharf anfühlen. Gewöhnlich wird Quarzsand verwendet, sodann Sand aus krystallinischem Dolomit und Kalk, welcher noch nicht durch Fortbewegung im Wasser gerundet und geglättet ist, aber auch zerriebene Hochofenschlacken und Ziegelmehl aus hart gebrannten Steinen.

Das Wasser zur Mörtelbereitung darf nicht salzhaltig oder überhaupt verunreinigt sein. Regen-, Fluss-, Teichwasser ist also besser als Quell- oder Brunnenwasser.

Das Verhältniss von Sand zu Kalk wechselt, je nachdem der Mörtel für Mauerwerk über oder unter der Erde, zu Ziegelmauerwerk oder zu Mauerwerk aus grossen oder weniger grossen Bruchsteinen verwendet werden soll.

Nach Feichtinger[3]) rechnet man in der Praxis auf 1 cbm steifen Kalkbrei aus fettem Kalk 3—4 cbm Sand (etwa 6 Th. dem Gewichte nach), bei magerem nimmt man auf 1 cbm $1^1/_2$—2 cbm Sand, weil der magere Kalk fremde Gemengtheile enthält, die im Mörtel die Wirkung

[1]) Ueber die Verwendung kalkmörtelähnlicher Mischungen (6 Sand : 1 Kalk) zur Fabrikation von Kalksandziegel etc. siehe den am Schlusse des Abschnittes Mörtel-Industrie (als Anhang zu „Wasserglas“) sich findenden Artikel „Kunststeine“.

[2]) Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“, **1887,** 607.

[3]) „Chem. Technologie der Mörtelmaterialien“ **1885,** 69.

von Sand haben. Nach Ziurek sollen zur Herstellung eines dauerhaften und guten Kalkmörtels die Mörtelsubstanzen in solchen Mischungsverhältnissen zusammenzusetzen sein, dass der trockene Mörtel 13—15 Proc. Kalkhydrat enthält.

Wird der Mörtel für Mauerwerk unter der Erde oder für grosse Bruchsteine, d. h. also für Bauten, die unter ziemlicher Pressung und grösserem Abschlusse der Luft stehen, verwendet, so kann man aus beiden Gründen im Kalkzusatze herabgehen, also von 1 : 3 etwa auf 1 : 4 und 1 : 5 und zuweilen noch viel weiter herab.

Für gewisse Fälle kann es wünschenswerth sein, einen Mörtel mit „Thon-Kiesel-Kalk-Bindemittel“ (nicht mit blossem Kalk-Binde-Mittel) zu erzielen, und bereitet man alsdann zuerst für sich getrennt je eine Mischung von Luftmörtel (1 : 3) und Cementmörtel (1 : 3), die man hierauf mit einander vermengt.

Ein gutes Mischungsverhältniss für den (billigen) Kalkcementmörtel (verlängerten Cementmörtel) ist 1 Gew.-Th. Portlandcement, 0,5 Gew.-Th. Kalkhydrat (1 Th. bei 100° getrockneter Kalkbrei) und 7 Gew.-Th. Sand.

Unter Betonmörtel (Grobmörtel, Gussmörtel, Steinmörtel) versteht man eine Mischung von Wassermörtel mit Füllsubstanz (Kies, kleingeschlagenen Steinen etc.). Zur Herstellung dieses Mörtels benutzt man fetten Kalk mit Puzzolanen (Trass, Santorinerde etc.), den eben erwähnten Kalkcementmörtel, ferner hydraulischen Kalk, Romancement, Portlandcement. — Die Güte des Betons hängt nicht allein von der Qualität der Materialien, sondern auch sehr von ihrem Mischungsverhältniss ab. Da der Portlandcement am meisten Sandzusatz verträgt und unter allen Cementen in Bezug auf Bindekraft und Festigkeit der vorzüglichste ist, so wird er jetzt am meisten zu Betonarbeiten benutzt und giebt man hierbei reinem Quarzsande den Vorzug. — Bei Auswahl der Steine (Geschläge) sehe man nach Feichtinger[1]) auf Härte, Zähigkeit, Rauhheit des Bruches und Scharfkantigkeit der Bruchstücke. Geschlagene Steine sind abgerundetem Flusskies und porösen Steinen von muscheligem oder sandigem Bruche vorzuziehen; ein Haupterforderniss ist aber ihre Reinheit; schmutzige sind unbrauchbar, da sie sich nur höchst unvollkommen mit dem Mörtel verbinden. Vor dem Gebrauche müssen die Steine in's Wasser getaucht werden, einmal um sie zu reinigen und sodann, damit sie dem Mörtel nicht so schnell seine Feuchtigkeit entziehen und dadurch seine vollständige Erhärtung beeinträchtigen. Endlich sind auch die Steine in Stücken nicht unter Wallnuss- und nicht über Kindesfaustgrösse zu verwenden.

In neuerer Zeit wird der Beton nach Feichtinger (l. c.) vielfach

[1]) „Chem. Technologie der Mörtelmaterialien“ **1885**, 321.

verwendet zu Fundirungen, wie überhaupt zur Anlage von Bauwerken unter Wasser, zu Röhren und Canälen, zu Brücken und Durchlässen, zu Quai-, Hafen- und Seemauern, zu Cysternen und Bassins, zur Herstellung von Strassen und Trottoirs, zur Erbauung von Gebäuden, zu Gussmauern, Gussgewölben und Estrichen, sowie zur Darstellung der verschiedenartigsten kleineren Baugegenstände zu mannigfaltigen Zwecken.

1 Liter eingerüttelter Kalkbrei soll wenigstens 1,35 kg wiegen und 2,86 g Kalkbrei sollen beim (raschen) Trocknen und darauf folgenden Glühen im Platintiegel wenigstens 1,0 g (d. h. 35 Proc.) Glührückstand hinterlassen, wenn er zur Mörtelbereitung gut sein soll. Es versteht sich von selbst, dass diese Probe keineswegs endgültig über die Qualität, sondern nur über den Grad des Wassergehaltes entscheidet. Letzteren kann man aber nach Löwe (l. c.) nicht etwa aus der äusseren Beschaffenheit des Breies annähernd beurtheilen, da die verschiedenen Kalksteinsorten beim Löschen zu Brei bei gleichem Trockengehalte eine sehr verschiedene Consistenz zeigen können.

Nach Stingl[1]) hängt die Güte eines Kalkes für die Mörtelfabrikation in letzter Instanz von der Menge Wasser ab, die das Calciumhydroxyd zu binden im Stande ist, was bedingt, dass die Dichte eines Kalkbreies um so kleiner ist, je mehr Wasser in ihm enthalten ist, oder je besser der Kalk ist. Hat man daher ermittelt, wie viel Wasser (dem Gewichte nach) ein bestimmtes Quantum Calciumoxyd, dessen Dichte[2]) rund zu 2,3 genommen werden kann, aufzunehmen im Stande ist, um einen dünnen Kalkbrei von bestimmter Consistenz zu bilden, und bestimmt man hierauf die Dichte dieses Kalkbreies, so kann man mit Hülfe dieser zwei Daten ganz genau berechnen, wie gross die Volumenvermehrung des betreffenden gebrannten Kalkes ist. Man hat dann für den vagen Ausdruck „Gedeihen" eine Zahl gewonnen, die einen sichern Calcül gestattet.

Stingl (l. c.) prüfte reines Calciumoxyd, sowie drei gut gebrannte und von ihm analysirte Kalksorten aus der Bukowina auf die Verhältnisse bei der Wasserbindung und auf die Dichte des Breies und fand:

	Reines Calciumoxyd	Kalk von Kimpolung	Kalk von Krasna	Kalk von Jesopol
Enthalten Ca O	100,0 Proc.	98,06 Proc.	97,96 Proc.	94,68 Proc.
50 g desselben gaben dünnen Kalkbrei	572,3 ccm	543,8 ccm	438,4 ccm	233,5 ccm
Die Dichte dieses Kalkbreies betrug	1,1007	1,107	1,145	1,280

[1]) Oest.-Ung. Thonwaaren-Techn. **1878,** No. 6, 9 u. 10; Zwick, „Kalk und Luftmörtel". Wien, A. Hartleben, **1879,** 167.

[2]) Nach Stingl (l. c.) hat Calciumoxydhydrat eine Dichte von 2,0068, Calciumoxyd von 2,2896.

Nach Foss[1]) hat sich der Apparat von Holmblad zur Bestimmung des Kalkgehaltes in Kalkmörteln auf Bauplätzen bewährt. Eine gemessene Menge Mörtel wird mit Salzsäure unter Anwendung von Rosolsäure (S. 132) als Indicator titrirt. Der Inhalt des Messgefässes entspricht 5 g Mörtel mit 14 Proc. Wasser, also einem Gehalte von 4,3 g trockenem Mörtel. Das Volumen der aus einer passend eingerichteten Flasche zugegossenen Salzsäure wird am Neutralisationsapparate abgelesen, der so eingetheilt ist, dass ein Theilstrich 1 Proc. $Ca(OH)_2$ (auf trockenen Mörtel bezogen) angiebt. Guter gewöhnlicher Mörtel soll 8—10 Proc. Kalkhydrat enthalten.

Man untersucht den Kalkmörtel ausserdem auf:

a) Gröbere Steine, die man aus einer grösseren gewogenen Probe des Mörtels unter Zuhilfenahme einer Reibschale, der trockenen Finger und eines Porzellansiebes mit weiten Maschen trennt und wiegt. Für die folgenden Bestimmungen verwendet man zwar ausschliesslich nur den abgesiebten Feinmörtel, rechnet die Resultate aber stets auf den steinhaltigen Gesammtmörtel um.

b) Feuchtigkeit. Hat man diese Bestimmung häufig zu machen, so lässt man sich am besten einen Dampftrockenschrank herstellen, dessen beide schmalen Seitenwände mit je einer Oeffnung versehen sind, durch welche eine gewöhnliche Verbrennungsröhre gesteckt werden kann. In derselben kann man gleichzeitig vier mit Feinmörtel beschickte (Kupfer-) Schiffchen im wasser- und kohlensäurefreien Luftstrome trocknen. $1^1/_2$, auch schon 1stündiges Trocknen genügt.

Diese Bestimmung ist von besonderer hygienischer Wichtigkeit, wenn es sich um die Frage der Bewohnbarkeit eines Hauses handelt. Man nimmt an, dass ein Haus bewohnbar ist, wenn die durchschnittliche Feuchtigkeit des Gesammtmörtels in Fugen und Verputz nicht über 1 Proc. beträgt. Mit Hülfe von guter mit Lüftung verbundener Heizung lässt sich auch ein Haus mit bis 1,5 Proc. Wassergehalt im Mörtel ohne jegliches Bedenken bewohnen.

Als absolut trocken ist eine Wand anzusehen, wenn der Wassergehalt des Gesammtmörtels 0,4—0,6 Proc. beträgt.

Die Kohlensäureaufnahme des Mörtels, welche zwar nicht für sein Trocknen, wohl aber für sein steiniges Erhärten unerlässlich ist, findet reichlich nur statt, wenn der Mörtel zwischen 5 und 0,7 Proc. Wasser enthält. Weder nimmt eine nasse Mauer aus feuchter Luft, noch eine trockene Mauer aus trockener Luft erheblich Kohlensäure auf. Man soll also nicht putzen, ehe der Fugenmörtel eine Zeit lang einen Wassergehalt gehabt hatte, bei dem eine energische Kohlensäureaufnahme stattfinden kann.

[1]) Thonind. Z. **13,** 143; Dingl. **281,** (**1891**) 115.

c) Das Hydratwasser bestimmt man am einfachsten indirect durch titrimetrische Ermittelung des freien Kalkes. Man kann auch den nach b) getrockneten Mörtel glühen und sein Hydratwasser in einem Chlorcalcium- oder einem mit conc. Schwefelsäure getränkten Bimssteinapparate absorbiren lassen.

d) Die Bestimmung der Kohlensäure hat keinen Werth, da der Sand oft calciumcarbonathaltig ist.

2. Kalkmilch.

1. Specifisches Gewicht. Man tarirt einen Literkolben, füllt denselben mit der Kalkmilch bis zur Marke, spült aussen mit Wasser ab, entfernt die über der Marke an der inneren Glaswandung haftenden Kalktheile mittelst eines mit Filtrirpapier umwickelten dicken Glasstabes und wägt abermals.

2. Gesammtkalk. Wenn man bedenkt, ein wie wechselndes Gemenge von Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde, Thon, Sand, Koks etc. die Kalkmilch verschiedener Provenienz ist, so wird man ohne Weiteres begreifen, dass unmöglich eine allgemein gültige Tabelle existiren kann, welche aus dem specifischen Gewichte der technischen Kalkmilch den Gehalt derselben an Kalk pro Liter finden lässt. Derartige Tabellen werden nur für aus reinem Aetzkalk bereitete Kalkmilch richtig sein, d. h. für die Praxis keine Bedeutung haben. Für manche Kalkmilch mögen diese Tabellen zufällig annähernd stimmen, ebenso gewiss zeigen sie in zahlreichen anderen Fällen die allergrössten Differenzen gegenüber der titrimetrischen Bestimmung, die desshalb auch unter allen Umständen zur Feststellung des Gehaltes vorgenommen werden muss.

Die titrimetrische Ermittelung des Gesammtkalkes geschieht, indem man 50 ccm der gut durchgeschüttelten Kalkmich abmisst, zu 1000 ccm verdünnt und 100 ccm hiervon nach Zusatz von alkoholischer Phenacetolinlösung (S. 134) mit Salzsäure oder mit der für Sodatitrationen angewandten Schwefelsäure (S. 154) bis zum Eintritte der gelben Färbung titrirt. — Ebenso gut kann man indessen empfindliche Lackmustinctur (S. 113) als Indicator benutzen und unter Zuhülfenahme von empfindlichem Lackmuspapier (S. 146) titriren, bis das Papier eben schwach zwiebelroth gefärbt ist.

3. Kohlensaurer Kalk. Selbstverständlich hat es für den Fabrikanten Interesse zu wissen, wie viel Kalk der Kalkmilch durch den unvermeidlichen Zutritt der Luft in Calciumcarbonat übergegangen ist, wiel letzterer Betrag beim Scheiden und ähnlichen Verwendungen der Kalkmilch unwirksam ist. Nachlässige Bereitung und Behandlung der Kalkmilch zeigt sich durch vermehrten Gehalt an Calciumcarbonat.

In das gewogene trockene Zersetzungskölbchen des bekannten Bunsen'schen Kohlensäureapparates[1]) bringt man mit Hülfe einer dünnen, an beiden Seiten offenen Glasröhre oder einer Pipette, deren Spitze abgeschnitten wurde, resp. einer Pipette mit weiter Ausflussspitze[2]) einige (6—8) Gramm der sorgfältig unter Luftabschluss gesammelten und aufgehobenen Kalkmichprobe, reinigt den Hals des Kölbchens von anhaftendem Kalk, wägt die Kalkmilch, dann den zusammengesetzten Apparat (wobei die Kalkmilch nicht mit Wasser verdünnt und die Säurekugel mit mässig verdünnter, durchaus nicht mehr rauchender Salzsäure gefüllt wurde), stellt ihn, nachdem man die Säure in das Zersetzungskölbchen übergesaugt hat, mittelst eisernen Stativhalters auf eine Asbestplatte, verbindet das Kugelgefäss mit einem Kali und Chlorcalcium enthaltenden Röhrchen, das Chlorcalciumrohr des Apparates mit einer als Aspirator wirkenden Spritzflasche und saugt zuerst unter schwachem Erwärmen, dann bei gelöschter Flamme Luft hindurch. Um nun den Apparat ohne Zeitverlust für die nöthige Abkühlung wägen zu können, lässt man auf die kugelförmige Erweiterung des Zersetzungsgefässes, welche ja allein der directen Erwärmung ausgesetzt war, vorsichtig einen dünnen Strahl kalten Wassers fliessen, trocknet sorgfältig ab, stellt den Apparat kurze Zeit hin und wägt, nachdem man sich durch Anfühlen überzeugt, dass alle seine Theile Zimmertemperatur besitzen. Man berechnet den gefundenen Procentgehalt Kohlensäure mittelst der sub 1 ermittelten Zahl für das specifische Gewicht auf Gramme kohlensauren Kalk pro Liter Kalkmilch.

Selbstverständlich kann man den Gehalt an Calciumcarbonat auch mittelst eines Lunge'schen Nitrometers u. dgl. (siehe das unmittelbar Folgende) bestimmen.

Ganz anders als in der Kalkmilch ist das Verhältniss von Kalk zu kohlensaurem Kalk in der für Scheidungszwecke etc. bereits gebrauchten rückständigen Kalkflüssigkeit, welche neben wenig überschüssigem Aetzkalk viel kohlensauren Kalk in Suspension und daneben — je nach dem betr. technischen Process — mehr oder weniger Salze in Lösung enthält. Handelt es sich hier um eine technische Bestimmung von freiem Kalk und Calciumcarbonat, so bringt man eine gewisse Menge (z. B. 50 ccm) der zuvor gehörig durchgeschüttelten Flüssigkeit mittelst einer Pipette mit weiter Ausflussspitze (S. 351 Note 1) in den äusseren Raum des Zersetzungskölbchens des Lunge'schen Nitrometers, in den inneren Raum eine genügende Menge Salzsäure. Man kann für derartige technische Kohlensäureprüfungen, bei denen ja Raschheit der Ausführung und Vergleichbarkeit der erhaltenen Resultate Hauptsache ist, unbedenklich das Nitrometer mit Wasserfüllung anwenden.

[1]) Von allen zahllosen Kohlensäure-Apparaten findet Verfasser den Bunsen'schen am bequemsten und exactesten.

[2]) Siehe diesen Band S. 351 Note 1.

Andere 50 ccm werden in einer Porzellanschale direct unter der Ausflussspitze einer Bürette erwärmt, empfindliche Lackmustinctur (S. 113) hinzugesetzt und nun unter Zuhülfenahme von empfindlichem Lackmuspapier (S. 146) bis zur deutlich schwach zwiebelrothen Reaction des Papieres mit Schwefelsäure (S. 154) titrirt. Die Berechnung ergiebt sich hieraus von selbst.

4. Aetzkalk. Man zieht von dem sub 2 gefundenen Gesammtkalk den aus 3 sich ergebenden Kalk in Form von kohlensaurem Kalk ab.

5. Sand. Oft ist es von Interesse, die Gewichtsmenge Sand zu wissen, welche in der zur Verwendung gelangenden Kalkmilch noch vorhanden ist[1]). Man erfährt dies sehr rasch und für technische Zwecke genügend genau auf folgende Weise. 1 l Kalkmilch wird in einer grossen Porzellanschale mit Brunnenwasser verrührt, einige Secunden absetzen gelassen und die Kalkmilch von dem abgesetzten Sand vorsichtig abgegossen. Dies wird so lange wiederholt, als noch eine milchige Trübung beim Verrühren mit Wasser eintritt. Alsdann setzt man von Neuem wenig Wasser und conc. rohe Salzsäure hinzu, um die letzten Reste Kalk zu lösen, verdünnt mit Wasser, giesst letzteres ab, spritzt den Sand in ein Becherglas, befeuchtet mit Alkohol, giesst diesen ab und trocknet auf dem Dampftrockenschrank. Den trockenen Sand bringt man mittelst eines Pinsels vom Becherglase in ein vorher gewogenes Uhrglas.

6. Die vollständige Analyse wird in der Technik äusserst selten ausgeführt. Man nimmt eine neue Probe Kalkmilch, schüttelt dieselbe tüchtig, so dass auch die mechanisch beigemengten Sandtheilchen in der Flüssigkeit gleichmässig suspendirt sind, und füllt ein 100 ccm-Kölbchen bis zur Marke. Diese Flüssigkeitsmenge bringt man in einen Literkolben, füllt bis zur Marke an, schüttelt gut durch und nimmt 20 ccm zur Analyse. Man löst in Salzsäure, scheidet die Kieselsäure durch Eindampfen zur Trockne ab, fällt das Filtrat mit Ammoniak und weiterhin den Kalk und die Magnesia nach bekannter Weise.

Weitere 50 ccm der zum Liter verdünnten obigen Flüssigkeit löst man in Salzsäure, filtrirt und fällt das Filtrat mit Chlorbarium. (Bestimmung des schwefelsauren Kalkes.)

3. Der in den Kalkmilch-Bereitungsapparaten verbleibende Rückstand.

Man prüft denselben auf Kalkgehalt. Diese Untersuchung wird häufig ausgeführt und ist wichtig, weil sie dem Fabrikanten den bei Bereitung der Kalkmilch erlittenen Kalkverlust angiebt.

[1]) Hiervon ist also der bei Bereitung der Kalkmilch im Rückstand der Bassins verbleibende (der Menge nach weit mehr betragende) Sand wohl zu unterscheiden.

Zur raschen Prüfung des Kalkrückstandes auf noch vorhandenen Kalk wäge ich 100 g der aus den Kalkmilch-Apparaten herausgeschaufelten (ungetrockneten) Rückstände (von welchen man sich eine gute Durchschnittsprobe verschaffte), in einer tarirten Porzellanschale ab, rühre mit Wasser an und schlämme wiederholt in einen mit aufgesetztem Trichter versehenen 1500 ccm-Kolben ab. Ist aller Kalk abgeschlämmt (was durch Zerdrücken der härteren Kalkknollen beschleunigt wird), so füllt man zu 1500 ccm auf und nimmt von der gut durchgeschüttelten Masse 50 ccm, welche man nach Verdünnen mit Wasser und Zusatz von alkohol. Phenacetolin bis zum Eintritt der längere Zeit andauernden gelben Färbung titrirt. Hat man statt Salzsäure die oben (bei Kalkmilch) erwähnte Schwefelsäure (1 ccm = 0,0528 g CaO) angewandt, so erfährt man durch Multiplication der verbrauchten ccm mit 1,584 den Procentgehalt des (feuchten) Kalkrückstandes an Kalk. Event. kann man diese Zahl durch eine vorzunehmende Wasserbestimmung auf getrockneten Rückstand umrechnen. Der nach Abzug des gefundenen Kalkes und Wassers verbleibende Rest ist gleich dem vorhandenen Procentgehalt an Sand, Koks und sonstigen, im gebrannten Kalke vorhandenen Verunreinigungen.

Hat man es — was häufiger vorkommt — bei diesen Kalkmilch-Rückständen mit einer Menge gröberer und feinerer, mit Kalkmilch, Sand, Koks etc. vermengter Steine zu thun, so fällt es bei dem relativ grossen Gewicht solcher Kieselsteine schwer, mit 100 Gramm schon eine einigermaassen zuverlässige Durchschnittsprobe zu gewinnen. Ich empfehle alsdann folgenden Weg. Man entnimmt einen ganzen Schubkarren voll Kalkmilch-Rückstände und breitet dieselben möglichst gleichmässig auf einer sauberen, etwa 2 m langen und 1 m breiten Schwarzblechplatte im Freien aus. Ausserdem hat man ein Blechgefäss mit Schnauze von etwa 80 cm Durchmesser und 12 cm Randhöhe, eine grosse irdene Schüssel, eine grosse Flasche von etwa 16 Liter Inhalt und einen sauberen Malerpinsel bereit gestellt.

Nun entnimmt man mittelst einer Schaufel an verschiedenen Stellen der Schwarzblechplatte im Ganzen 5—10 kg Rückstände in die zuvor tarirte irdene Schüssel und stellt das (möglichst auf eine gerade Anzahl von Kilos abgerundete) Gewicht der Kalkmilch-Rückstände fest. Es handelt sich nun darum, der Reihe nach in diesen Rückständen den Procentgehalt der groben und der feinen Steine, sowie des Gesammtkalkes zu ermitteln.

Man schüttet zu diesem Zwecke die abgewogenen Rückstände aus der irdenen Schüssel in das runde Blechgefäss und reinigt mit dem Malerpinsel der Reihe nach die gröberen Steine, indem man sie hierbei über das Blechgefäss hält, worauf man sie durch Eintauchen in in der irdenen Schüssel befindliches Wasser abwäscht, abtrocknet und alsdann zusammen wägt.

Nunmehr füllt man, nachdem man 100 g des gut durchgemischten restirenden feinen Sandes zur Wasserbestimmung (siehe unten) reservirt hat, Wasser in das runde Blechgefäss, rührt um, lässt ganz kurz absetzen, und giesst mittelst der Schnauze die gebildete Kalkmilch durch einen grossen Trichter in die grosse, ca. 16 Liter fassende Glasflasche. Diese Manipulation wird so oft wiederholt, bis das aus dem Blechgefäss in die Glasflasche abgegossene Waschwasser beinahe farblos ist. Nun nimmt man den feineren Sand aus dem runden Blechgefäss und wägt ihn ebenfalls.

Zur Bestimmung des Gesammtkalkes füllt man die 16-Literflasche bis zu einer bestimmten (einem bekannten Volumen entsprechenden) Marke auf, schüttelt gehörig durch, entnimmt eine gewisse Menge (z. B. 50 ccm) und titrirt dieselbe auf die S. 674 oben angegebene Art mit Schwefelsäure, von welcher 1 ccm = 0,0528 g CaO entspricht.

Zur Wasserbestimmung endlich werden die reservirten 100 g „feiner Sand“ (enthaltend also neben Kalk alle sonstigen Bestandtheile des Kalkrückstandes, mit Ausnahme der groben Steine) in einer Porzellanschale einige Stunden bei 100° getrocknet, durch Wiederwägen wird die Feuchtigkeit und in einem aliquoten Theile des trockenen Rückstandes das Hydratwasser bestimmt.

Angenommen, man habe 8,000 kg Kalkrückstand abgewogen, derselbe habe a Kilo gröbere Steine und b Kilo feineren Rückstand (einschliesslich des Kalkes) ergeben und 100 g des letzteren hatten c Proc. Gesammtwasser, also für den ganzen Rückstand berechnet $\frac{c \times b}{8}$ Proc. Wasser.

Hat man nun den in dem runden Blechgefässe verbleibenden feineren Rückstand von b weniger den für die Wasserbestimmung entnommenen 100 g mit Wasser möglichst vollständig vom Kalke befreit, beträgt das Gesammtvolumen der so erhaltenen Kalkmilch in der grossen Glasflasche 12,5 Liter und hat man davon 50 ccm zur Titration entnommen, so hat man hiermit alle nöthigen Daten zur Berechnung.

II. Wassermörtel.

Sämmtliche Wasser- oder hydraulische Mörtel lassen sich eintheilen in[1]):

1. **Hydraulische Zuschläge** (Puzzolanen). Dieselben sind natürliche oder künstliche Stoffe, welche im Allgemeinen nicht selbständig, sondern in Verbindung mit Aetzkalk hydraulisch erhärten, z. B. Puzzolanerde, Santorinerde, Trass, Hochofenschlacken, gebrannte Thone etc. — Erzeugnisse, welche durch innigste Mischung pulverförmiger Kalkhydrate mit staubfreien zerkleinerten, hydraulischen Zuschlägen gewonnen werden, heissen Puzzolancemente.

2. **Hydraulische Kalke** sind Erzeugnisse, welche durch Brennen von mehr oder weniger thon- (oder kieselsäure-) haltigen Kalken gewonnen werden und, mit Wasser genetzt, sich ganz oder theilweise zu Pulver löschen. Nach örtlichen Verhältnissen werden dieselben in Stückform oder hydratisirt in Mehlform in den Handel gebracht.

3. **Romancemente** werden aus thonreichen Kalkmergeln durch Brennen unterhalb der Sintergrenze gewonnen und löschen bei Netzung mit Wasser nicht, sondern müssen durch mechanische Zerkleinerung in Mehlform gebracht werden.

4. **Portlandcemente** sind Erzeugnisse, welche aus natürlichen Kalkmergeln oder künstlichen Mischungen thon- und kalkhaltiger Stoffe durch Brennen bis zur Sinterung und darauf folgende Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit gewonnen werden, und auf einen Gewichtstheil Hydraulefactoren mindestens 1,7 Gewichtstheile Kalk enthalten. Zur Regulirung technisch-wichtiger Eigenschaften ist ein Zusatz fremder Stoffe (Gyps, Soda etc.) bis zu 2 Proc. des Gewichtes ohne Aenderung des Namens zulässig.

„Gemischte Cemente" werden durch innigste Mischung fertiger Cemente mit geeigneten Zuschlägen gewonnen. Derartige Bindemittel sind nach dem Grundstoff und der Angabe des Zuschlages ausdrücklich als gemischte Cemente zu bezeichnen.

---

[1]) Vergl. „Beschlüsse der Conferenzen zu München am 22.—24. Sept. 1884 und Dresden am 20. u. 21. Sept. 1886 über einheitliche Untersuchungs-Methoden bei der Prüfung von Bau- u. Constructionsmaterialien". München 1887. (Im Folgenden wird diese Brochüre mit „Conferenzbeschlüsse" citirt werden.)

A. Die hydraulischen Zuschläge (Puzzolanen).

1. **Puzzolanerde** ist ein vulkanisches Tuffgestein von körniger, etwas poröser Structur, welches in der Nähe von Neapel gewonnen wird und schon von den alten Römern vor mehr als zwei Jahrtausenden zu Wasserbauten Anwendung fand. Man unterscheidet hinsichtlich Qualität drei Sorten: die beste hat eine dunkelbraune, die mittelgute eine gelbe und die geringste eine gelblichweisse Farbe. In der Auvergne (Frankreich) finden sich der Puzzolanerde ähnliche vulkanische Producte.

2. **Santorinerde** ist ein von jener merkwürdigen, zu den Cycladen gehörigen vulkanischen Inselgruppe Santorin, Theresia und Aspronisi stammendes vulkanisches Tuffgestein, im Aeusseren dem Trass und der Puzzolanerde ähnelnd, von beiden sich aber durch seinen hohen Gehalt an freier amorpher Kieselsäure, durch grössere Zerreiblichkeit und geringere Dichtigkeit und Festigkeit unterscheidend. Durch Schlämmen lässt sich die Santorinerde in drei verschiedene Massen trennen: etwa $^1/_5$ besteht aus Bimsstein, der als leichter wie Wasser beim Schlämmprocess auf dem Wasser schwimmend erhalten wird; die Hauptmasse, welcher die Santorinerde ihre Wirkung als Cement verdankt, ist ein feines, lichtgraues, durch Schlämmen abscheidbares Pulver, woraus etwa 60 Proc. der Santorinerde bestehen. Etwa $^1/_5$ der Erde ist meist schwarzer, mitunter auch rother oder gelber, scharfkantiger Obsidiansand. Die Santorinerde wird in den Ländern des Mittelländischen Meeres in bedeutenden Mengen in Verbindung mit Kalkmörtel zur Herstellung eines vorzüglichen hydraulischen Mörtels (bei Hafenbauten etc.) verwendet. Der Santorinmörtel muss beständig unter Wasser bleiben, wenn er seine Härte behalten soll.

3. **Trass** wird aus dem vulkanischen Tuffstein des Eifelgebietes durch Mahlen hergestellt. Letzterer besteht aus den staubförmigen Auswurfsmassen früherer Vulkane, welche durch Wasser und Druck im Laufe von Jahrtausenden in den unteren Schichten zu festem Gestein geworden sind. Der getrocknete, echte älteste Tuffstein hat nach Feichtinger[1]) etwa die Härte eines gut gebrannten Ziegels, zeigt scharfkantigen Bruch, ist porös, von gelblich grauer, theilweise in's Bläuliche spielender Farbe. Gemahlen giebt er ein graues, sich scharf anfühlendes Pulver. Der jüngere, aus der zweiten Eruption stammende Tuffstein (zu Brohl „Knuppen“, zu Andernach „Tauch“ genannt) hat ungefähr die Härte der Kreide, bricht rundlich, ist nicht porös und mit Bimsstein und Thonschiefer gemengt. Die jüngste oberste Schichte ist vulkanische Asche und heisst wilder Trass. Derselbe ist ein lockeres, weisslich graues Pulver, das viel geringere hydraulische Eigenschaften zeigt.

[1]) Chemische Technologie der Mörtelmaterialien. Braunschweig **1885**, 81.

Der Tuffstein kommt theils in ca. 10 kg wiegenden Stücken, theils gemahlen als Trass in den Handel. Dass der Trass meistens in Stücken bezogen wird, geschieht hauptsächlich der grösseren Sicherheit vor Fälschung wegen. Man unterscheidet im Handel: gelbe, graue und blaue Tuffsteine. Die blauen sind die besten.

Der Trass vom Ries (bei Nördlingen in Bayern) gelatinirt mit Salzsäure nicht und löst sich hierin auch nur wenig. Er hat als Gemenge eine sehr wechselnde Zusammensetzung.

4. Künstliche Puzzolanen sind u. a. Hochofen- und Rohkupferschlacken, gebrannter Thon, Ziegelmehl, gebrannter Alaunschiefer, Asche von Stein- und Braunkohlen. Alle künstlichen Puzzolanen enthalten die Kieselsäure in löslicher verbindungsfähiger Form oder als saure Silicate. Sie haben aber keine grössere Bedeutung für die Mörtelindustrie wegen ihrer sehr wechselnden Zusammensetzung. Am meisten werden noch unter den künstlichen Puzzolanen basische Hochofenschlacken (zur Darstellung von Wassermörtel und als Beimischung zum Portlandcement) verwendet. Es eignen sich aber nur solche Schlacken hierzu, welche ihrer Zusammensetzung nach den natürlichen Puzzolanen nahe stehen. Ein Gehalt der Hochofenschlacken von etwa 50—60 Proc. Kieselerde und 15—20 Proc. Thonerde ist am geeignetsten.

Die basischen Hochofenschlacken werden granulirt (mit Wasser abgelöscht), wodurch sie stärkere hydraulische Eigenschaften erhalten, wieder entwässert, gemahlen und mit gelöschtem, pulverförmigem Kalkhydrat gemischt („Schlackencement“ von Choindez in der Schweiz). Der Schlackencement ist hauptsächlich als Wassermörtel geeignet, hat gleich dem Romancement freies Kalkhydrat und verliert desshalb gleich jenem in kurzer Zeit durch Aufnahme von Kohlensäure an Stärke.

Nach Untersuchungen von Prof. Tetmayer und Dr. Michaelis („offener Brief an den deutschen Cementfabrikantenverein“[1]) bewirken staubfein gemahlene Körper, wenn sie innerhalb gewisser Grenzen dem Cement zugesetzt werden, eine Festigkeitssteigerung des Cementmörtels. Nach Michaelis' Versuchen findet beim Erhärten des Portlandcementes unbedingt eine Umlagerung der Moleküle neben und in Folge der Wasseraufnahme statt. In dem sich sofort bildenden alkalischen Medium im Cemente — viele Cemente enthalten freies Alkali und binden in Folge dessen rapid — scheidet sich Kalkhydrat krystallinisch ab und zwar im Verlaufe des Erhärtungsprocesses etwa $^1/_3$ des gesammten im

[1]) Der Vorstand dieses Vereines hatte sich in einer Eingabe an den Minister für öffentliche Arbeiten dahin ausgesprochen, dass ein sogen. bessernder Zusatz zu Cementen eine Verminderung der Festigkeit desselben bewirke und dass das gewinnsüchtige Interesse, welches hier die einzige Triebfeder sei, nicht verschmähe, selbst den Deckmantel angeblicher Wissenschaft sich umzuhängen.

Cemente vorhandenen Kalkes. Dieser Kalk (in Krystallen) wirkt sehr wenig verkittend. Wenn man aber nun diesem krystallinischen Kalke Puzzolanen, d. h. Substanzen, welche mit Kalkhydrat Cemente bilden, darbietet, so kann das Quantum effectiven Cementes im Mörtel erhöht werden, so dass unter Umständen aller freie Kalk zur Bildung von Kalkhydrosilicat verwendet wird.

B. Hydraulischer Kalk.

(Hydraulischer Kalk im engeren Sinne und Romancement.)

Als man in England vor etwa 100 Jahren die Beobachtung machte, dass Kalksteine mit grösserem Thongehalt gebrannt unter Wasser erhärten, nannte man dieselben „Romancement", um damit anzudeuten, dass sie sich ebenso vortrefflich zur Bereitung von Wassermörtel eigneten als die Puzzolanerde der alten Römer.

Damit ein thoniger Kalkstein oder Mergel geeignet sei, durch Brennen einen hydraulischen Kalk zu geben, müssen gewisse Mischungsverhältnisse zwischen Calciumcarbonat und „Thon" vorhanden sein. Unter letzterem versteht man alles, was in Salzsäure unlöslich (also namentlich auch Kieselerde). Mergel, welche zwischen 20 und 25 Proc. „Thon" enthalten, liefern durchschnittlich die besten hydraulischen Kalke. Mergel mit Thonen, welche vorwaltend freie Kieselsäure enthalten, geben nur mittelmässigen hydraulischen Kalk. Die Thone der besten hydraulischen Kalke enthalten nach Feichtinger[1]) hauptsächlich Verbindungen von Kieselerde mit Thonerde, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Kali und Natron.

Wenn der „Thon" vorwiegend aus Kieselsäure besteht, so ist es nicht gleichgültig, ob dieselbe als Staubsand oder als gröberer Sand vorkommt. Letzterer wird nur sehr schwierig beim Brennen durch den Kalk aufgeschlossen. In Summa wird ein Mergel einen desto besseren hydraulischen Kalk geben, je mehr dessen Thon (bei richtigem Verhältniss zwischen diesem und Kalk) aus Silicaten besteht, je weniger groben Sand er enthält und je grösser sein specifisches Gewicht ist.

Die Analyse der thonigen Kalksteine und der Mergel erfolgt ganz nach den bei „Kalkstein" (S. 658) angegebenen Methoden. Nur kommt hier noch besonders die Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen „Thones" hinzu. Dieselbe erstreckt sich hauptsächlich auf Bestimmung der „löslichen Kieselsäure", des groben und feinen Sandes.

a) Lösliche Kieselsäure. 1—2 g Substanz wird, wie bei Kalkstein angegeben, in Salzsäure gelöst und der in Salzsäure unlösliche Rückstand („Thon") auf bekannte Weise durch Verdampfen etc. abgeschieden.

[1]) l. c. S. 91.

Hierauf bringt man den Rückstand vom Filter und kocht ihn so lange mit einer zeitweilig erneuerten Lösung von Aetznatron oder chemisch reiner (kieselsäurefreier!) Soda aus, bis das Filtrat, mit Chlorammonium versetzt und einige Zeit gekocht, keine Trübung mehr von sich ausscheidender Kieselsäure giebt. Aus dem alkalischen Auszug des Rückstandes fällt man die freie Kieselsäure durch Ansäuern mit Salzsäure, Verdampfen zur Trockene etc.

b) Grober und feiner Sand. 50 g Substanz, welche auf einer noch 0,1 g anzeigenden Wage (S. 185 oder 11) abgewogen wurden, werden mit Salzsäure zersetzt, die Lösung $^1/_2$ Stunde gekocht und der ausgewaschene Rückstand einer Schlämmoperation (vgl. S. 102) unterworfen.

Die hydraulischen Kalke werden meist in continuirlichen Schachtöfen, mit Steinkohlen oder besser mit Koks geschichtet, gebrannt. Das Leiten des Brennprocesses ist mit grosser Sorgfalt auszuführen. Die Mergel müssen um so schwächer, aber auch anhaltender gebrannt werden, je höher der Gehalt an Silicat oder Quarzsand steigt. Umgekehrt hat man bei höherem Thongehalt eine schärfere, aber kürzer währende Hitze zu geben.

Die Erhärtung der hydraulischen Kalke unter Wasser beruht hauptsächlich auf der Bildung sehr basischer Kalkhydratsilicate. Die Einwirkung zwischen Thon und Kalk im Feuer darf desshalb nicht soweit gehen, dass die bei höherer Temperatur gebildete Verbindung auf nassem Wege keinen Kalk mehr aufzunehmen vermag. Die hydraulischen Kalke dürfen also nur so stark gebrannt werden, dass die Kohlensäure vollständig ausgetrieben, der Thon vollständig oder beinahe vollständig aufgeschlossen und noch eine beträchtliche Menge freien Kalkes nach dem Brennen vorhanden ist (Feichtinger).

Die Prüfung des Romancementes auf Feinheit der Mahlung, Abbindeverhältnisse, sowie Qualität des zu den Festigkeitsprüfungen anzuwendenden Normalsandes finden sich bei den zugehörigen einzelnen Abtheilungen des folgenden Abschnittes über Portlandcement besprochen. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes und die chemische Analyse ist für beide Arten von Cementen genau dieselbe.

Die österreichischen Normen zur Bestimmung von Zug- und Druckfestigkeit, sowie der Volumenbeständigkeit der Romancemente finden sich in einem Anhang nach dem Abschnitte „Portlandcement“.

C. Portlandcement.

Die Beobachtung, dass thonhaltiger Kalkstein nach dem Brennen einen unter Wasser erhärtenden Mörtel liefere, führte naturgemäss zum Brennen künstlich hergestellter Mischungen von Thon und Kalk, zur Fabrikation von Portlandcement.

1. Grundzüge der Fabrikation. Als Kalk verwendet man mit Vorliebe solche Materialien, welche bei genügender Reinheit (namentlich auch bei Freisein von gröberem Sand) dem nöthigen Zerkleinern und Mahlen den geringsten Widerstand entgegensetzen, also Kreide, Mergelerde, Wiesenkalk, seltener dichten Kalkstein. Bei der Berechnung des zuzusetzenden Thones muss selbstverständlich ein etwaiger Thongehalt des Kalkes berücksichtigt werden. Ein grösserer Magnesiagehalt des Kalkes ist schädlich. Zwar hat der Kalkmagnesiacement kein geringeres specifisches Gewicht und erhärtet in Wasser noch rascher als gewöhnlicher Portlandcement, dagegen ist die Festigkeit des ersteren bedeutend geringer. Auch muss bei Verarbeitung magnesiahaltiger Kalksteine der Gehalt an Magnesia, da er bei der Fabrikation des Portlandcementes durchaus nicht äquivalente Wirkung mit Kalk hat, bei Dosirung der Mischung vernachlässigt werden, im andern Falle würde die Mischung zu thonreich ausfallen.

Ein bis 3 Proc. betragender Gehalt an Magnesia kann durch Erhöhung der Schmelzbarkeit der Masse günstig wirken und ist durchaus unschädlich. Ein grösserer Gehalt von Magnesia — von welchen Grenzen an ist noch nicht festgesetzt — wirkt schädlich im gesinterten Cement, während bei dem nicht gesinterten Romancement und bei dem fast immer viel Magnesia enthaltenden, aber unter Sintertemperatur gebrannten amerikanischen Cement selbst ein höherer Gehalt an Magnesia eine schädliche Wirkung nicht auszuüben scheint[1]). Vom Procentsatz von etwa 18 Proc. an wirkt ein Gehalt an Magnesia auf die Festigkeit des Mörtels nachtheilig und letzterer bekommt starke Neigung, nach längerer Erhärtungsdauer (etwa 1 Jahr) sich auszudehnen und zu „treiben“[2]). Die Ursache dieser späten und starken Ausdehnung der Magnesiacemente liegt wohl darin, dass die Magnesia im Portlandcement-Feuer eine starke Dichte (ca. 3,6) erreicht (das specifische Gewicht der Magnesiacemente ist höher wie das der Portlandcemente) und in diesem Zustande anfangs sehr langsam, später rascher Wasser unter Bildung von Magnesiahydrat aufnimmt.

Bei dem zur Portlandcement-Fabrikation verwendeten Thon ist sowohl seine chemische wie mechanische Zusammensetzung von Wichtigkeit (vgl. auch den Abschnitt „Thon“ in diesem Bande).

Nach Kosmann[3]) ist der Thon nicht ein wasserhaltiges anderthalb-Silicat der Thonerde ($Al_2 Si O_2 O_7 + 2 H_2 O$), sondern ein Metasilicat des Aluminiumdihydroxydes: $Al_2 O (OH)_4 (Si O_2)_2$.

---

[1]) Vergl. Deutsche Bauzeitung **1890,** 359.

[2]) Ein in bautechnischen Kreisen sehr bekannt gewordener Fall war das nachträgliche starke Treiben des am Kasseler Justizpalast verwendeten Portlandcementes, welcher bis 30 Proc. Magnesia enthielt.

[3]) Dingl. **271,** 138.

Nach Feichtinger[1]) soll der Thon auf der Schnittfläche sich als eine gleichartige Masse zeigen, in welcher keine fremden, gröberen Bestandtheile sich erkennen lassen und soll auch genügende Plasticität besitzen, um das Formen von Steinen aus der Mischung zu gestatten. Wie bei der Herstellung hydraulischer Kalke, so ist es auch hier wesentlich, dass der Thon möglichst wenig Sand (namentlich nicht viel groben Sand) enthalte. Feuerfeste Thone, die fast nur aus kieselsaurer Thonerde und Quarz bestehen, werden sich selten zur Portlandcement-Fabrikation eignen. Man verwendet viel kieselsäurereichere und (in Folge eines Gehaltes an Eisenoxyd und Alkalien) leichter schmelzbare Thone. Nachfolgend eine Zusammenstellung einiger zur Fabrikation von Portlandcement geeigneter Thone.

	1.	2.	3.	4.	5.
Kieselsäure	60·06	59·25	60·00	62·48	68·45
Thonerde	17·79	23·12	22·22	20·00	11 64
Eisenoxyd	7·08	8·53	8·99	7·33	14·80
Kalk	9·92	—	4·18	6·30	0·75
Magnesia	1·89	2·80	1·60	1·16	—
Kali	2·50	1·87	1·49	1·74	1·90
Natron	0·73	1·60	0·72	0·37	2·10
Gyps	0·60	2·73	0·89	0·60	—

1. Thon aus der Provinz Sachsen, von der Elbe (Michaelis).
2. Thon aus Vorpommern (Michaelis).
3. Thon vom Oberharze (Michaelis).
4. Thon aus der Mark Brandenburg (Michaelis).
5. Medway-Thon (Feichtinger).

Statt des Thones verwendet man zuweilen auch Thonmergel (mit bis zu 45 Proc. Thongehalt) oder bituminösen Liasschiefer, dessen Hauptmenge aus Thon und Kalkstein in etwa gleichen Procentsätzen besteht, während der Rest von organischer Substanz und Schwefelkies gebildet wird.

Als Zusätze zur Cementrohmasse sind hauptsächlich Diabas[2]), Flussspath[3]) und Soda zu erwähnen, welche alle ein leichteres Sintern und Schmelzen befördern. Der Flussspath verbessert ausserdem noch die Gleichförmigkeit des Brandes, namentlich verhindert er auch das Zerfallen des Brandes, wenn die Masse hierzu an und für sich Neigung zeigt. Ein zu grosser Gehalt an Flussspath führt aber umgekehrt das Zerfallen herbei. Ein Zusatz von etwa 0,5 Proc. Soda verhindert durch das hierdurch bewirkte leichtere Sintern die (erst bei höherer Temperatur stattfindende) Einwirkung der Koksschlacke auf die Rohmasse, wodurch ebenfalls ein

[1]) Chem. Technologie der Mörtelmaterialien **1885,** 109.

[2]) Balling, Chem. CBl. **1871,** 602; Erdmenger, Wagner's Jahresber. **1880,** 506.

[3]) Erdmenger, Thonind. Z. **1882,** 27 u. 65.

Zerfallen derselben vermieden wird. Ausserdem macht der Sodazusatz den Cement nach Erdmenger[1]) viel befähigter, das zur Erhärtung nöthige Wasser zurückzuhalten und wirkt so vorschneller Austrocknung entgegen.

Statt aus einer künstlichen Mischung von Thon und Kalk kann man auch aus gewissen Mergeln Portlandcement brennen. Hierzu taugliche Mergel müssen ein gewisses Verhältniss zwischen Thon und Kalk und eine gewisse Zusammensetzung des Thones[2]) besitzen, damit sie im Feuer leicht aufgeschlossen und ohne Nachtheil bis zur Sinterung gebrannt werden können. — Der Mergel von Perlmoos (bei Kufstein in Tyrol), welcher seit längerer Zeit zur Portlandcement-Fabrikation dient, hat nach Feichtinger folgende Zusammensetzung:

In Salzsäure lösliche Bestandtheile	Kohlensaurer Kalk	70·64	
	Kohlensaure Magnesia	1·02	
	Eisenoxyd	2·58	
	Thonerde	2·86	
	Gyps	0·34	
	Wasser und organische Substanz	0·79	= 78·23
In Salzsäure unlösliche Bestandtheile	Kieselerde	15·92	
	Thonerde	3·08	
	Eisenoxyd	1·40	
	Kali	0·55	
	Natron	0·82	= 21·77

Die Mischung der beiden Rohmaterialien geschieht am besten nach dem sogen. trockenen Verfahren. Jedes der Rohmaterialien wird für sich getrocknet, auf Quetschwalzen, Steinbrechmaschinen, Kollerwerken, Mahlgängen zerkleinert und zermahlen und das erhaltene Pulver (wieder jedes der beiden Rohmaterialien für sich) durch Siebvorrichtungen (360—500 Maschen per Quadratcentimeter) gesiebt. Alsdann misst man die Materialien in ihrem Gewichtsinhalte nach genau und täglich controlirten Gefässen ab und vollführt nun die Mischung von Hand oder durch Mischmaschinen. Die Mischung gelangt in die „Sümpfe“, wo sie mit so viel Wasser durchfeuchtet (gesumpft) wird, als zur Erzielung eines steifen Teiges erforderlich ist. Die feuchte Masse wird nun in den Thonschneidemaschinen (eisernen oder hölzernen Cylindern, in deren Achse eine mit Messern besetzte Welle steht), ein-, zwei- oder dreimal gemischt, bis mit dem blossen Auge die einzelnen Bestandtheile der Mischung sich nicht mehr erkennen lassen.

---

[1]) Dingl. **218**, 503.

[2]) Der im Mergel vorhandene Thon muss eine grössere Menge von Basen mit Kieselerde verbunden enthalten, als dies bei gewöhnlichem Mergel der Fall ist.

Das trockene Verfahren setzt eine grosse Reinheit, Feinheit und Lockerheit der Rohmaterialien voraus.

Hat der verwendete Kalkstein oder Mergel grössere Mengen Streu- oder Staubsand — was sehr häufig der Fall ist —, so muss er vorher zur Entfernung derselben geschlämmt werden. Man wendet dann das sogen. „halbnasse Verfahren“ an. Der Kalk wird, wenn er wie Wiesenkalk weich und locker ist, im Rührapparat, sonst auf nassen Kollergängen in feinen Schlamm verwandelt und derselbe, nachdem sich aus ihm in einem kleineren Reservoir zuerst der Streusand ausgeschieden, in grosse Absatzbassins geleitet. Der abgelagerte Kalkschlamm wird möglichst rasch vom darüberstehenden Schlämmwasser befreit und ersterer wie beim trockenen Verfahren nach Hinzugabe von Thon in der Thonschneidemaschine gemengt.

Bei dem „nassen Verfahren“ endlich werden beide Rohmaterialien mit einander gemischt und alsdann (wie beim halbnassen Verfahren der Kalk) geschlämmt. Das nasse Verfahren eignet sich nur für sandfreie Rohmaterialien von ganz oder nahezu gleichem specifischen Gewichte, denn nur solche können in den Absitzbassins gleichmässig sedimentiren.

Das in der Mischung zu wählende Gewichtsverhältniss zwischen Thon und Kalk muss nach Michaelis ein derartiges sein, dass im gebrannten Portlandcement auf 80 Aeq. Kieselerde 210—230 Aeq. Kalkerde und 15—25 Aeq. Thonerde und Eisenoxyd kommen. Setzt man dann die Kieselsäure und die Sesquioxyde (als Säuren) dem Kalk gegenüber, so ergeben sich hierfür die Ausdrücke:

$$100\ (Si\,O_2,\ R_2\,O_3),\ 200\ Ca\,O$$
$$\text{und } 100\ (Si\,O_2,\ R_2\,O_3),\ 240\ Ca\,O.$$

Wie Michaelis fand, tritt unter 200 Ca O Zerfallen, über 240 Treiben ein und ist es vortheilhaft, nicht unter 220 zu gehen, weil ein möglichst hoher Kalkgehalt, innerhalb der zulässigen Grenze, in jeder Beziehung vorzüglicheren Cement bedingt. Der Grenze 240 Ca O darf man um so näher kommen, je inniger die Mischung ist.

Der Formel 100 ($Si\,O_2$, R_2, O_3), 200 Ca O entspricht eine procentische Zusammensetzung des Portlandcementes[1]) von:

Kalk	60,14
Kieselsäure	24,46
Thonerde	6,59
Eisenoxyd	2,92
Kali, Natron etc.	Rest.

[1]) Vergl. hiermit die im 3. Bande sich findenden Analysen von Handels-Portlandcement.

Nach Kosmann[1]) sollen in der Cementmischung vorhanden sein auf

6 Mol.	Ca O	=	60,21 Proc.
2 -	$Si O_2$	=	21,50 -
und 1 -	$Al_2 O_3$	=	18,29 -
			100,00.

Da aber die meisten Kalksteine und Thone — letztere zum Theil in beträchtlicher Menge — Beimengungen von freier Kieselsäure enthalten, so stellt sich nach Kosmann das procentuale Verhältniss in der Praxis so, dass die Cemente nur $\frac{1}{2}$—$\frac{2}{3}$ Mol. Thon (bezw. Eisenoxyd) enthalten, während die Kieselsäure dadurch um $\frac{5}{6}$ bez. $\frac{1}{2}$ Mol. wächst, und man hat dann

	I.	II.
Ca O	(6 Mol.) 60,32 Proc.	(6 Mol.) 60,73
$Si O_2$	($2\frac{5}{6}$ -) 30,52 -	(2,5 -) 27,10
$Al_2 O_3$	(0,5 -) 9,16 -	(0,66 -) 12,17
	100,00.	100,00.

Nach Candlot[2]) sind die äussersten Grenzen in der Zusammensetzung französischer und ausländischer Portlandcemente: Kalk 58—67 Proc., Kieselsäure 26—20 Proc., Thonerde 5—10 Proc., Eisenoxyd 2—6 Proc., Magnesia 0,5—3 Proc., Schwefelsäure 0,5—2 Proc. Cemente, deren Zusammensetzung ausserhalb dieser Grenzen liegt, sind nach Schumann (l. c.) verdächtig, keine eigentlichen Portlandcemente zu sein und sind auf ihr sonstiges Verhalten jedenfalls zu prüfen. Umgekehrt beweist aber eine innerhalb obiger Grenzen sich bewegende chemische Zusammensetzung eines Portlandcementes noch gar nichts für seine Güte, da in chemischer Beziehung völlig normale Portlandcemente oft ganz schlecht sind.

Auf 1 Gewichtstheil „Hydraulefactoren" (Kieselsäure + Thonerde + Eisenoxyd) sollen 1,8—2,2 Gewichtstheile Kalk kommen. (Beschluss der Münchener Conferenz zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden.)

Nach Erdmenger[3]) ist im Portlandcement dieses Verhältniss im Mittel 1 : 1,9.

Die technischen Bedingungen für die Annahme von Portlandcement bei Arbeiten im Ressort des russischen Ministeriums der Wegecomm.[4]) schreiben vor, dass der sogenannte hydraulische Modul oder das Verhältniss der Summe der Gewichtsmengen von Calciumoxyd und Alkalien

[1]) Dingl. **271,** 138.

[2]) „Études pratiques sur le ciment de Portland" (Paris 1886) in Dammer's „Lexikon der Verfälschungen" (**1886,** 968), mitgetheilt von Schumann.

[3]) Dingl. **216,** 72.

[4]) Z. angew. Ch. **1892,** 48 aus Riga Indzg. **1891,** 233.

zur Summe der Gewichtsmengen Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd nicht weniger als 1,7 und nicht mehr als 2,2 betragen darf. Also:

$$\frac{CaO + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 1{,}7 \text{ bis } 2{,}2.$$

Nach denselben Bedingungen darf die Menge der Schwefelsäure und der Magnesia im fertigen Portlandcemente (d. h. nach Zusatz freier Beimengungen zum gebrannten Producte) nicht grösser als 1,75 bezw. 3 Proc. sein, und darf die Beimengung fremder Bestandtheile zum gebrannten und gemahlenen Portlandcement nicht mehr als 2 Proc. des Gewichtes betragen.

Für aus natürlichem Mergel gewonnenen Portlandcement gestatten genannte Vorschriften eine Vergrösserung der oberen Grenze des hydraulischen Moduls bis auf 2,4, wenn der Portlandcement sonst allen übrigen Anforderungen vollkommen genügt.

Bei der Dosirung der Mischung ist ein Thongehalt des Kalkes und der Wassergehalt der Rohmaterialien (namentlich des Thones) zu ermitteln und in Rechnung zu ziehen. Ein höherer Kalkgehalt der Mischung giebt einen schweren, langsam, aber vorzüglich erhärtenden Cement, während ein geringerer Kalk- und höherer Thongehalt ein rascheres Binden bewirkt. Auf diese Weise hat es der Cementfabrikant ganz in seiner Hand, die Bindezeit des Cements zu beeinflussen.

Die nach einem der genannten drei Verfahren hergestellte „streichrechte“ Mischung wird von Hand oder durch Nass-, resp. Trockenpressen in Backsteinform gebracht. Die geformten Cementsteine werden in Trockenschuppen oder mittelst künstlicher Wärme in Trockenräumen getrocknet. Die mittelst Trockenpressen hergestellten Steine können ohne vorheriges Trocknen in den Ofen eingesetzt werden. Das Brennen der mit Koks schichtenweise gelagerten Steine erfolgt entweder in (meist noch periodischen) Schachtöfen oder in Ringöfen. Der gebrannte Cement wird zunächst in Steinbrechmaschinen einer Verkleinerung, dann in Walzwerken einer groben Pulverisirung unterworfen und endlich auf Mahlgängen oder Mahlwalzen fein gemahlen, wobei eine Temperaturerhöhung des gemahlenen Cements bis zu 50° eintritt. Man lässt ihn desshalb zuerst an der Luft abkühlen, ehe man ihn in die Fässer oder Säcke verpackt.

2. Die Eigenschaften des Cements. a) Sein Verhalten beim Brande[1]). Der gar gebrannte Cement stellt eine gesinterte, je nach dem Material, woraus er bereitet worden, mehr oder weniger poröse, lavaartige Masse von grünlich grauer Farbe und ziemlich bedeutender Festigkeit dar.

[1]) Vergl. Michaelis, Die hydraulischen Mörtel, Rühne „Kalk-, Cement-, Gyps- und Ziegelfabrikation“, Feichtinger „Chemische Technologie der Mörtelmaterialien“.

Ungare Partien zeigen keine Sinterung und haben bei sehr geringer Festigkeit eine mehr oder weniger hellbraune Färbung. Uebergare (todtgebrannte) Steine oder Massen sind von sehr dichter Structur, basaltartig, blaugrau bis schwarzgrün, ungemein fest und geben ein scharfes, schweres Pulver, welches nicht mehr bindet.

Es ist daher möglichst zu sorgen, nur die grüngraue, poröse Masse zu erzeugen; hierzu ist es nothwendig, für ein jedes Material durch Versuche den geeignetsten Hitzegrad zu ermitteln. Je dichter das Rohmaterial ist, desto schärfer muss im Allgemeinen der Brand sein. Auch muss die Temperatur beim Brennen um so höher sein, je reicher die Mischung an Kalk und umgekehrt.

Bei dunkler Rothglühhitze wird der kohlensaure Kalk ätzend und wirkt aufschliessend auf den Thon. Bei lebhafter, nur eine Stunde anhaltender Rothglut wird derselbe so vollständig zersetzt sein, dass mit Ausnahme grösserer Quarztheilchen sämmtliche Kieselsäure in die lösliche Modification übergeführt ist und sich alles in verdünnter Salzsäure löst; dabei hat die Masse eine hellgelbbraune Farbe angenommen, sie erhitzt sich mit Wasser stark und ihre Erhärtungsfähigkeit ist nur gering. Mit steigender Temperatur wird die Masse immer dunkler braun; ihre Beständigkeit an der Luft wächst mit ihrer Erhärtungsfähigkeit, ihre Erhitzung mit Wasser nimmt ab, Beweise, dass der ätzende Kalk mehr und mehr in chemische Verbindung mit den Bestandtheilen des Silicats eintritt. Mit Weissglut wird die Masse grau, nimmt einen Stich in's Grüne, von Eisenoxydkalk an, der mit der Temperatur an Intensität zunimmt. Bis jetzt hat auch noch immer die Güte und Erhärtungsfähigkeit des Cementes zugenommen, denn die Härte und Widerstandsfähigkeit des angemachten Cementes steht, innerhalb der zulässigen Grenzen, mit der Dichtigkeit der gebrannten Masse in geradem Verhältniss.

Nimmt die Intensität des Feuers noch weiter zu, so tritt an Stelle der grünlichen Eisenoxydkalkfärbung eine blaugraue von sich bildendem Eisenoxydulsilicat, und dann wird der Cement schon untauglich. Bei noch weiterer Steigerung der Temperatur wird die Masse immer dichter, alles Eisenoxyd ist verschwunden und Eisenoxydul an seine Stelle getreten. Zuletzt geht die Masse in den Zustand vollständiger Schmelzung über, wird obsidianartig und durch kieselsaures Eisenoxydul grünschwarz gefärbt.

Im ersten Stadium giebt die gebrannte Masse ein helles, gelbbraunes und lockeres Pulver, im zweiten, dem Normalzustande, ein scharfes, graues, in's Grüne ziehendes Pulver; im dritten ist das Pulver entschieden blaugrau, während das Product des letzten, der verglaste Cement, ein helles, weissgraues, äusserst scharfes Pulver liefert.

Man entnimmt daher zweckmässig von Zeit zu Zeit Proben dem Ofen, um zu sehen, ob der gewünschte Grad der Sinterung eingetreten ist.

In dieser Beziehung hat der Ringofen wieder einen Vorzug vor anderen Oefen, indem man es bei ihm ganz in der Gewalt hat, sich jeden Augenblick von dem Zustande des im Feuer befindlichen Materials zu überzeugen.

Eine sehr unangenehme, manchmal auftretende Erscheinung ist die Neigung der im Feuer befindlichen Cementmasse, sowohl beim Beginn des Brandes als auch beim Abkühlen zu Pulver zu zerfallen, welches mit Wasser schlecht oder kaum noch erhärtet. Diese Eigenschaft kann auch beim Brennen des Portlandcementes in Schachtöfen Störungen verursachen; es werden dann die unteren Lager, welche schon zur Abkühlung gelangen, während die mittleren und oberen noch im Brennen begriffen sind, durch ihr Zerfallen die Zugöffnungen dermaassen verstopfen, dass der Brennprocess ganz oder zum Theil unterdrückt wird. Der zerfallene Cement stellt, wenn von normal gebrannter Masse herrührend, ein äusserst feines, hellbraunes Pulver dar. Michaelis schreibt das freiwillige Zerfallen des Portlandcementes einem chemischen Spannungszustande zu bei falscher, d. h. zu thonreicher Zusammensetzung. Thonreiche Mischungen, welche 200 Aeq. und weniger Kalk auf 100 Aeq. Kieselsäure und Sesquioxyde enthalten (vgl. S. 687), sind es, welche bei der Abkühlung mehr oder weniger zerfallen. In diesen thonreichen Mischungen ist nicht genug Kalk vorhanden, um das Eisenoxyd und die Thonerde bei der zur Erzeugung von Portlandcement erforderlichen Temperatur vor der theilweisen Verbindung mit Kieselsäure zu bewahren. Die Temperatur ist andererseits wiederum noch nicht hoch genug, um eine so feste und stabile Verbindung zwischen diesen Körpern zu bilden, dass dieselbe auch bei gewöhnlicher Temperatur, wo die Verwandtschaft der Kieselsäure zur Thonerde und zum Eisenoxyde eine sehr geringe ist, bestehen kann, und so kommt es, dass die Moleküle bei der Abkühlung sich trennen. Die Eigenschaft des Zerfallens lässt sich daher einfach durch Zusatz geringer Mengen Basis, wie Kalk und Alkalien, zu den zerfallenden Mischungen beseitigen. Auf der anderen Seite darf aber wieder die Cementmischung nicht zu kalkreich werden, weil dann ein anderer ebenso unangenehmer Fehler, das Treiben, eintritt.

Erdmenger[1]) empfiehlt bei solchen „zerrieselnden“ (d. h. meist zu thonerdereichen) Cementmassen die Einführung eines Wasserstrahles in die Ringofenkammer. Dieses Abschrecken der heissen Portlandcementklinker soll nach Erdmenger nicht nur den Process des Zerrieselns unterbrechen und die Festigkeit des Productes derjenigen von normalem Cement nahe bringen, sondern auch bis zu einem gewissen Grade die Neigung zu treiben beseitigen, falls dieselbe nur in geringem Maasse vorhanden war. Ebenso werden eingeschlossene Aetzkalktheilchen durch die Wasserwirkung unschädlich gemacht.

[1]) Thonind. Z. **1889,** 169 u. 187; Dingl. **281,** 138.

b) Die Eigenschaften des fertigen gemahlenen Cementes. Derselbe ist ein scharf anzufühlendes Pulver von hell- bis dunkelgrauer, in's Blaue oder Grüne ziehender Farbe. Unter dem Mikroskope zeigt er sich nach Schumann[1]) aus lauter eckigen Blättern oder Schiefern bestehend, welche in dünnen Lagen weiss, in dickeren grün, theilweise auch violett erscheinen. Mit Wasser angemacht und erhärtet, soll Cement eine bläulich graue Farbe erhalten und keine gelben oder braunen Flecken zeigen. Sein specifisches Gewicht beträgt bei normalem Brande ca. 3,2, ist also beträchtlich höher als das der Romancemente, welches gewöhnlich nicht viel über 2,5, jedenfalls aber unter 3,0 beträgt. Entsprechend dem grösseren specifischen Gewichte muss auch der Portlandcement einen weit festeren, dichteren und widerstandsfähigeren Mörtel geben als Romancement. — Mässig gebrannter Cement hat ein specifisches Gewicht von etwa 3,1, verglaster von ca. 2,9.

Beim Lagern erfährt der trocken gehaltene Cement eine Verbesserung, welche nach Schumann[2]) folgende Ursachen hat: 1. der Cement wird feiner, wodurch die Festigkeit gesteigert wird; 2. er wird langsamer bindend, weil er oberflächlich mit einer das Eindringen des Wassers, also auch das Abbinden verzögernden Schicht von Kalkhydrat, resp. Calciumcarbonat umhüllt wird. Durch diese Verzögerung des Abbindens wird aber die Festigkeit ebenfalls gesteigert, weil alsdann neben dem chemischen Process des Erhärtens auch der mechanische Process des dichten Aneinanderlagerns der kleinsten Theile längere Zeit einhergehen kann als bei rasch bindendem Cement. 3. Die beim Erhärten eines jeden Cementes in Wasser stattfindende Volumenzunahme (ca. 118 : 100) wird geringer, je länger ein Cement gelagert hat. Grössere Volumenbeständigkeit erhöht aber ebenfalls die Festigkeit.

Wird ein Wassermörtel mit Wasser im richtigen Verhältniss mit (mindestens etwa 30—35 Gewichtsprocenten) Wasser angemacht, so erfolgt nach längerer oder kürzerer Zeit das Anziehen oder Abbinden desselben, indem er soviel Zusammenhang erlangt, dass er in Wasser gebracht werden kann, ohne darin zu zerfallen. Man unterscheidet rasch und langsam abbindende Cemente. Letztere binden in einer halben Stunde oder in längerer Zeit erst ab. Der Cementfabrikant hat es, wie schon S. 689 erwähnt, ganz in der Hand, langsam oder rasch bindenden Cement zu erzeugen. Die Erhärtung des Cementes ist mit einer chemischen Aufnahme von (10—12 %) Wasser und auch Kohlensäure begleitet. Zugleich wird das specifische Gewicht ein geringeres.

---

[1]) Dammer's „Lexikon der Verfälschungen" **1886,** 969.

[2]) Notizbl. d. deutschen Ver. f. Fabr. von Ziegeln, Thonwaaren, Kalk und Cement **1878,** 159.

Nach Feichtinger[1]) sind bei der Erhärtung der hydraulischen Mörtel wesentlich drei chemische Wirkungen anzunehmen, ohne die ein vollkommenes Erhärten überhaupt nicht eintreten kann: 1. die Hydratisirung der Silicate, Kieselsäure und des Aetzkalkes, 2. die Verbindung der Silicate und Kieselsäure mit Kalkhydrat und 3. die Ueberführung des überschüssigen Kalkhydrats in kohlensauren Kalk. Durch das erste Moment erfolgt das Anziehen oder Abbinden, d. h. die hydraulischen Mörtel gewinnen dadurch so viel Zusammenhang, dass sie im Wasser nicht mehr zerfallen; durch das zweite erlangen sie die dem Cohärenzzustande der Kieselsäure oder des Silicats entsprechende Festigkeit und Härte, welche durch das dritte Moment noch gesteigert und zum Abschluss gebracht wird.

Nach Kosmann[2]) hat man im gebrannten Cemente:

$$2\,(2\,Ca\,O\,Si\,O_2) + 2\,Ca\,O \left\{ \begin{matrix} Al_2\,O \\ Si \end{matrix} \right\} O_4$$

und es entstehen beim Anrühren des Cementmehles mit Wasser die Hydrate:

$$Ca_2\,(O\,H)_4\,Si\,(O\,H)_4 \text{ und } Ca_2\,(O\,H)_4 \left\{ \begin{matrix} Al_2\,O\,(OH)_4 \\ Si\,(OH)_4 \end{matrix} \right.$$

d. h. ein Orthosilicathydrat und ein Orthosilicat-Aluminathydrat der Kalkerde.

Mit dem Abbinden und der Erhärtung der Wassermörtel ist häufig eine Wärmeentwickelung verbunden, welche bei den sich ähnlich wie Kalk löschenden hydraulischen Kalken im engeren Sinne (S. 679) am meisten, geringer bei den Romancementen und bei dem Portlandcement sich äussert. Letzterer erwärmt sich um ca. $2^1/_2$—13^0 und zwar desto mehr, je feiner er gemahlen ist. Bei raschbindendem Portlandcement ist diese Erwärmung weit fühlbarer als bei Langsambindern und kann desshalb bei ersterem auch der Erhärtungsbeginn statt der weiter unten angegebenen Probe mittelst des Thermometers bestimmt werden.

3. Die Prüfung des Cements.

a) Die chemisch-physikalische.

Bevor wir zur Prüfung des fertigen Cements übergehen, haben wir kurz die analytische Controle des werdenden Productes zu berücksichtigen.

---

[1]) Dingl. **152,** 40. Ueber weitere Erhärtungstheorien vergl. u. A. v. Fuchs, Dingl. **49,** 271; v. Pettenkofer, Dingl. **113,** 368; Rivot u. Chatoney, C. r. **43,** 302 u. 785; Wagner's Jahresber. **1856,** 131; Heldt, J. pr. Ch. **94,** 209; Fremy, C. r. **60,** 993; Dingl. **177,** 376 u. C. r. **67,** 1205; Dingl. **192,** 53; Winkler, J. pr. Ch. **67,** 444; Michaelis, „Die hydraulischen Mörtel" **1869,** 194; Knapp, amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung 1873, erstattet von der Centralcommission d. deutschen Reiches **1875, 3,** 588; Erdmenger, Thonind. Z. **1879,** 4, 171, 454; **1880,** 96 u. 160; **1881,** 96, 228, 333, 340; Wagner's Jahresber. **1880,** 499 u. **1881,** 541; Frühling, Wagner's Jahresber. **1883,** 645.

[2]) Dingl. **271,** 138.

Zunächst hat man, da die Mischungsgewichte von Thon und Kalk, um vergleichbar sein zu können, stets auf trockene Substanz berechnet werden, den Wassergehalt der Rohmaterialien, insbesondere des Thones, (vgl. S. 597 u. das ebenda in der Fussnote über Ziehen eines richtigen Durchschnittsmusters von Thon Gesagte) regelmässig zu ermitteln.

Sodann muss bei Anwendung des „halbnassen Verfahrens“ (S. 687) der Wassergehalt des Kalkbreies bestimmt werden, um die hiermit zu vermischende Quantität Thon berechnen zu können. 100 g Kalkbrei werden auf einer 0,1 g noch anzeigenden Wage in einer flachen Porzellanschale abgewogen und auf einer Asbestplatte unter Umrühren bis zur staubigen Trockene erhitzt.

Bei dem „nassen Verfahren“ (S. 687) muss täglich der Inhalt der Schlammbassins chemisch untersucht werden, am einfachsten, indem man 1. auf die eben angegebene Weise das Wasser in 100 g; 2. in der nach der Tabelle auf S. 666 sich ergebenden Gewichtsmenge den Gehalt an kohlensaurem Kalk im Baur'schen Apparat (S. 74) ermittelt. Event. wird man auch vollständige Analysen des Schlammes auszuführen haben. Nach dem Befunde der Analyse hat man nöthigenfalls eine bestimmte Menge Kalk und Thon nachzuschlämmen, dann diesen Zusatz in Form von trockenem Pulver bei den Nachmischungen zuzugeben.

Bei Anwendung von Trockenpressen zum Formen der Cementsteine (S. 689) ist eine Bestimmung des Wassergehaltes der Trockenmasse wichtig. Ist derselbe zu gering, so ergiebt sich ein schlecht zusammenhängender, in Folge der durch Wasser nicht verdrängten Luft leicht rissig werdender Stein, welcher häufig nur aussen eine feste Rinde bildet, die im Ofen durch die Ausdehnung der Luft zu Staub zerfällt. Zu feucht gehaltene Mischung klebt wieder leicht in den Formen und giebt sehr schwer ihr überschüssiges Wasser ab, im Feuer zerfallen solche Steine. Bei richtigem Feuchtigkeitsgehalte zeigen sich beide Erscheinungen nicht (Feichtinger).

Die beim Brennen des Portlandcementes vorzunehmenden Prüfungen wurden bereits S. 690 erwähnt.

Die chemisch-physikalische Prüfung des fertigen Cementes erstreckt sich im Wesentlichen auf folgende Punkte.

α) Das specifische Gewicht wird mit dem Schumann'schen Volumenometer (S. 101) bestimmt. Dasselbe wird bis zum Nullpunkt mit Terpentinöl gefüllt, dann bringt man den gewogenen Cement (etwa 100 g) mit Hülfe eines weiten Trichters durch das eingetheilte Rohr nach und nach in den Apparat und wartet, bis derselbe sich soweit abgesetzt hat, dass man den Flüssigkeitsstand ablesen kann. Während des Absetzens verschliesst man das Messrohr mit einem weichen Korkstopfen. Das untere Gefäss steht während des Einstellens auf Null und während des

Absitzenlassens des Cementes in Wasser von Zimmertemperatur, deren Constantbleiben mit dem Thermometer nöthigenfalls controlirt werden kann. Ein vorsichtiges Schütteln des Apparates ist sehr geeignet zum völligen Entweichen der Luft. Häufig ist dies unbedingt nöthig, um nicht zu niedrige Zahlen zu erhalten.

Diese Bestimmungsmethode giebt bei Anwendung von 100 g Cement höchstens Differenzen von 1 oder 2 Einheiten der zweiten Decimale. Nach Schumann[1]) sollen sogar bei sorgfältigem Arbeiten zwei Versuche mit demselben Cement unbedingt noch in der zweiten Decimale übereinstimmen.

Reiner Cement muss nach R. Fresenius und W. Fresenius[2]) ein specifisches Gewicht von mindestens 3,125, jedenfalls nicht geringer als 3,1 haben[3]). Das specifische Gewicht hängt lediglich von dem Grade der Sinterung, nicht von der Fabrikations-Methode ab. Die Feinheit der Mahlung beeinflusst das specifische Gewicht nicht allzusehr. In einem bestimmten Falle hatte ein Cement fein gemahlen 3,164 und sehr fein gemahlen 3,154 specifisches Gewicht.

Neuerdings (vgl. Dingl. **1891**, **281**, 115) bestimmt R. Fresenius auch das specifische Gewicht des Cementes in geglühtem Zustande, weil durch das Glühen das aufgenommene Wasser nebst der Kohlensäure ausgetrieben und der Cement nahezu in seine ursprüngliche Beschaffenheit versetzt wird; man erhält so einen Maassstab für den Grad der Sinterung. Der Cement wird in 5 bis 6 Portionen von je 10 g in bedeckten Platinschalen mindestens 1 Stunde lang über einer kräftigen Gaslampe zur Rothglut erhitzt, im Exsiccator abgekühlt und hierauf sein specifisches Gewicht bestimmt. (Vgl. die S. 701 abgedruckte Tabelle der Untersuchung von 25 Portlandcementen von R. Fresenius.)

β) Thon-(Gesammtsilicat-)Gehalt. Es ist dies eine wichtige und sehr häufig vorgenommene Bestimmung. 2 g Cement werden in einer Schale mit etwa 20 ccm Wasser übergossen und mit Salzsäure (der man etwas Salpetersäure hinzugefügt hat) zersetzt. Alsdann erhitzt man zum beginnenden Sieden, fällt mit Ammoniak und bestimmt den erhaltenen Niederschlag.

γ) Die vollständige Analyse des Cementes wird im regelmässigen Fabrikbetriebe seltener, dann aber gerade so wie die von Kalkstein (S. 658), resp. thonigem Kalkstein (S. 666 unten) und mit 1 g Substanz ausgeführt. Guter Cement soll sich in conc. Salzsäure fast ganz auflösen, da er in Folge seiner Darstellungsweise (Brand bis zur angehenden Schmelzung, „Sinterung“) die Kieselsäure in der löslichen Modification enthält.

[1]) Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ S. 969.

[2]) Z. anal. Ch. **1884**, **23**, 175.

[3]) Die neuen russischen Normen (Thonind. Z. **1892**, 21 u. 40) schreiben als Minimalgrenze des specifischen Gewichtes 3,05 vor.

Hier die Analysen einiger Cemente:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kalk	62·02	59·06	62·81	57·83	55·28
Kieselsäure	22·58	24·07	23·22	23·81	22·86
Thonerde	6·52	6·92	5·27	9·38	9·03
Eisenoxyd	2·82	3·41	2·00	5·22	6·14
Magnesia	1·13	0·82	1·14	1·35	1·64
Kali	0·57	0·73	1·27	0·59	0·77
Natron	1·70	0·87		0·71	—
Calciumsulfat	—	2·85	1·30	1·11	3·20
Thon und Sand	—	1·47	2·54	—	1·08

1. Portlandcement von Gebr. Heyn in Lüneburg. 2. Cement von White and Brother. 3. Stettiner Cement. 4. Cement vom Bonner Bergwerks- und Hüttenverein. 5. Cement von Kraft und Saulich in Perlmoos.

Schumann[1]) führt die chemische Analyse des Portlandcementes wie folgt aus: 5,0000 g feingepulverter Cement werden in einer Porzellanschale vorsichtig mit concentrirter Salzsäure (1,20 spec. Gew.) übergegossen und alle Klümpchen zertheilt. Man lässt einige Zeit stehen und verdampft im Wasserbade, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Die staubig trockene Masse wird nach dem Erkalten mit Salzsäure befeuchtet, mit Wasser erwärmt und der Rückstand unter Decantiren abfiltrirt und so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis im Filtrate durch Silbernitrat keine Chlorreaction mehr entsteht. Man wägt den getrockneten und geglühten Rückstand, bestehend aus Kieselsäure + Unaufgeschlossenem (Sand und Thon).

Durch Auskochen dieses Rückstandes mit ätzendem oder kohlensaurem Alkali (bis die abfiltrirte Lösung, mit Chlorammoniumlösung einige Zeit gekocht, keine Trübung mehr von sich ausscheidender Kieselsäure giebt) wird die (lösliche) Kieselsäure entfernt. Der abfiltrirte, ausgewaschene, getrocknete und geglühte Rückstand ergiebt das Nichtaufgeschlossene (Sand und Thon). Die Differenz zwischen beiden Bestimmungen ist die lösliche Kieselsäure.

Die von dem in Salzsäure Unlöslichen abfiltrirte salzsaure Lösung wird auf 500 ccm aufgefüllt. Hiervon dienen 100 ccm (= 1,0000 g) zur Bestimmung von Eisenoxyd + Thonerde (zusammen), Kalk und Magnesia (genau wie bei „Kalkstein“ S. 658 beschrieben).

Weitere 100 ccm Filtrat werden nochmals mit Ammoniak gefällt, der ausgewaschene Niederschlag wird wieder in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) gelöst und die reducirte Flüssigkeit mit etwa 0,1 proc. Kaliumpermanganatlösung in bekannter Weise nach starkem Verdünnen mit destillirtem Wasser und weiterem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure titrirt.

[1]) Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ S. 968.

Zur Bestimmung der Alkalien werden weitere 100 ccm (= 1,0000 g Cement) der salzsauren filtrirten Flüssigkeit mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat versetzt und hierdurch Eisenoxyd, Thonerde und Kalk gefällt. Der Niederschlag wird sorgfältig ausgewaschen, das Filtrat in einer Platinschale zur Trockene eingedampft und zur Verjagung der Ammoniumsalze über freiem Feuer erhitzt. Der Rückstand wird nach dem Erkalten in sehr wenig Wasser aufgenommen und dann mit neutralem Ammoniumcarbonat, d. h. Schaffgot'scher Mischung (S. 169) zur Abscheidung der Magnesia versetzt. Nach 12—24 Stunden hat sich die Magnesia als Ammonium-Magnesiumcarbonat vollkommen abgeschieden; man filtrirt ab, dampft das Filtrat sehr vorsichtig zur Trockene, verjagt die Ammoniumsalze und bestimmt die Alkalien als Chloride oder Sulfate. Aus diesen kann man mittelst indirecter Analyse durch Bestimmung des Chlors oder der Schwefelsäure Kali und Natron berechnen, oder man bestimmt das Kali als Kaliumplatinchlorid und findet dann das Natron aus der Differenz.

In weiteren 100 ccm des salzsauren Filtrates (= 1,0000 g Cement) bestimmt man die Schwefelsäure.

δ) Zur Ermittelung des Glühverlustes werden 2—3 g Cement im Platintiegel 20 Minuten lang über dem Bunsen'schen Brenner geglüht. Normaler Cement hat etwa 0,35—2,6 Proc. Glühverlust; letzterer darf jedenfalls nicht erheblich höher als $2^3/_4$ Proc. sein.

ε) Bestimmung der Schwefelverbindungen. Nach Kämmerer[1]) können sich im Portlandcement finden: schwefelsaures, schwefligsaures, unterschwefligsaures und unterschwefelsaures Calcium, Calciumsulfid, Eisensulfid und Eisenbisulfid (Schwefelkies). Dieselben werden nach ihm wie folgt bestimmt.

10 g fein gepulverter Portlandcement werden mit einer Lösung von kohlensaurem Natron ein bis zwei Stunden zur Ueberführung der als Kalkverbindungen vorhandenen Schwefelverbindungen in die leichter löslichen Natronsalze gekocht. Man filtrirt von dem aus gebildetem kohlensauren Kalk und dem unlöslichen Theile der Cementprobe bestehenden Niederschlage ab. Letzterer enthält die Eisensulfide. Er wird mit in Salzsäure gelöstem Brom behandelt, die Lösung zur Trockene verdampft und die gebildete Schwefelsäure in bekannter Weise bestimmt.

Das beim Kochen mit Sodalösung erhaltene Filtrat wird mit essigsaurem Zink im Ueberschuss versetzt, der aus kohlensaurem Zink und Zinksulfid bestehende Niederschlag zur Lösung des ersteren mit Essigsäure behandelt und das ungelöste Schwefelzink mit Schwefelblumen im Wasserstoffstrome geglüht. Die Menge desselben entspricht dem im Cement enthaltenen Calciumsulfid.

[1]) Notizbl. d. deutschen Ver. f. Fabr. von Ziegeln und Thonwaaren **1877**, 304 u. **1878**, 343.

Aus der vom Zinkniederschlag abfiltrirten Lösung wird Schwefelsäure und schweflige Säure mit Chlorbarium gefällt, dem Niederschlag das Bariumsulfit mit Salzsäure entzogen, nach Wägen des ungelöst bleibenden Bariumsulfates das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt und aus dem hier erhaltenen Bariumsulfat das vorhandene Calciumsulfit berechnet.

Das vom Barytniederschlag erhaltene Filtrat wird in der Siedehitze mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Die Anwesenheit von unterschwefliger Säure giebt sich dann durch sich ausscheidenden Schwefel und schweflige Säure, die Anwesenheit von Unterschwefelsäure durch Bildung von Bariumsulfat und schwefliger Säure zu erkennen. Tritt auch bei längerem Kochen keine schweflige Säure auf, so können beide Säuren nicht vorhanden sein. Tritt schweflige Säure auf und bildet sich eine unlösliche Ausscheidung, so können beide Säuren vorhanden sein. Es wird nun der Niederschlag mit Kalilauge gekocht; löst er sich vollständig auf, schwärzt die Lösung Silber und entwickelt beim Ansäuern mit Salzsäure Schwefelwasserstoff, so war nur unterschweflige Säure zugegen. Was in Kalilauge ungelöst bleibt, repräsentirt das durch Zersetzung der Unterschwefelsäure entstandene schwefelsaure Barium, aus dessen Gewicht die Menge der ersteren berechnet wird, während der Gehalt an unterschwefliger Säure sich aus der in die alkalische Lösung gegangenen Menge Schwefels ergiebt. Dieser kann durch salzsaure Bromlösung in Schwefelsäure übergeführt und als Bariumsulfat gewogen werden.

ζ) Prüfung auf Verfälschungen. Von diesen hat man erlaubte kleine Zusätze von Soda und Gyps zu unterscheiden. Erstere wirkt ähnlich wie bei der Rohcementmischung (S. 686 oben). Sie macht den Cement viel befähigter, das zur Erhärtung nöthige Wasser zurückzuhalten; sie macht ihn (rascher als längeres Lagern) langsamer bindend durch Einführung von Kohlensäure. Ein (bis zu 2 Proc. erlaubter) Zusatz von Gyps verlangsamt ebenfalls das Abbinden, indem sich ein oberflächlicher Ueberzug von wasserhaltigem Calciumsulfat auf dem Cement bildet. Die Verlangsamung des Abbindens entspricht naturgemäss einer grösseren Festigkeit (vgl. S. 692).

Im Gegensatz zu diesen erlaubten Zusätzen kann aber auch der Cement mit verschiedenen, seine Qualität verringernden Bestandtheilen, wie Hochofenschlackenmehl, gemahlenem Thonschiefer, Thon, Sand, Asche, Kalkstein, vermengt werden. Die Erkennung dieser Verfälschungen erfolgt nach R. Fresenius und W. Fresenius[1]).

Man ermittelt zunächst:

1. Das specifische Gewicht im ungeglühten und geglühten Zustande nach S. 694 u. 695 und

[1]) Z. anal Ch. **1884, 23,** 175.

2. den Glühverlust nach S. 697, wobei man sich in beiden Fällen an die dort angegebenen Grenzzahlen für reinen Cement zu halten hat.

3. Das Verhalten zu Wasser. 1 g feingepulverte Substanz (welche durch ein 5000 Maschen auf 1 qcm enthaltendes Sieb geht) wird mit 100 ccm destillirtem Wasser 10 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Hierauf filtrirt man durch ein trockenes Faltenfilter und titrirt 50 ccm des Filtrates mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure. Von Wichtigkeit ist, dass man zur Erzielung vergleichbarer Resultate genau die angegebenen Versuchsbedingungen einhält. „Die Alkalinität der Wasserlösung“ dieser 0,5 g Cement soll etwa 4—6,25 ccm $^1/_{10}$ Normalsäure entsprechen.

4. Verhalten zu verdünnter Säure. 1 g des feingepulverten Cementes (welcher wie sub 3 durch das „5000-Maschensieb“ ohne Rückstand geht) wird mit einer Mischung von 30 ccm Normalsalzsäure und 70 ccm Wasser 10 Minuten lang unter Umschütteln behandelt. Von der durch Absitzenlassen oder Filtriren durch ein trockenes Filter klar erhaltenen Lösung werden 50 ccm mit Normalnatronlauge zurücktitrirt, woraus man berechnet, wie viel Cubikcentimeter Normalsäure von 1 g der Substanz neutralisirt werden. Auch hier müssen die Versuchsbedingungen genau eingehalten werden. 1 g reiner Cement wird zwischen 18,8 und 21,7 ccm, jedenfalls nicht wesentlich weniger Normalsäure verbrauchen.

5. Verhalten zu Chamäleon. 1 g des fein gepulverten Cements wird mit etwa 150 ccm einer Mischung von 1 Th. verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,12) und 2 Th. Wasser behandelt und Chamäleon bis zur (einige Minuten sich haltenden) Rothfärbung hinzugefügt. Die Chamäleonlösung wurde von Verfassern von solcher Stärke gewählt, dass 24,2 ccm 0,2 g Eisen entsprachen. Man wird für 1 g reinen Cement etwa 0,15 bis 0,65 ccm, entsprechend 0,79—2,8 mg Kaliumpermanganat brauchen[1]). Von derselben Chamäleonlösung wurden für verschiedene Schlackenmehlsorten bei gleicher Behandlung auf 1 g 9,5—16 ccm, entsprechend 44,34 bis 74,67 mg übermangansaures Kali verbraucht. Dieser grosse Unterschied rührt daher, dass im Portlandcement das Eisen fast ausschliesslich als Oxyd vorhanden ist, während es sich im Schlackenmehl nur in Form von Oxydul findet.

6. Verhalten zu gasförmiger Kohlensäure. Hydraulische Kalke enthalten freien Kalk[2]), Portlandcement soll keinen enthalten. 3 g des feingepulverten, auf dem „5000-Maschensieb“ keinen Rückstand lassenden Cements werden in einem gewogenen Glasrohr bei gewöhnlicher Temperatur etwa 2 Stunden lang (jedenfalls bis zum constanten Gewicht) mit durch Schwefelsäure getrockneter Kohlensäure behandelt. Um kein Wasser

[1]) Vergl. indessen auch die betr. Zahlen der auf S. 701 mitgetheilten neuen Versuchsergebnisse von R. Fresenius mit 25 Cementsorten des Handels.

[2]) A. Winkler, J. pr. Ch. **67,** 444 und Michaelis, „Die hydraulischen Mörtel“ **1869,** 194.

von dem Kalkhydrat entweichen zu lassen, bringt man in dem Glasrohr am einen Ende zwischen zwei Asbestpfropfen eine kleine Chlorcalciumschicht an. 3 g reiner Cement sollen eine Kohlensäureaufnahme von 0 bis höchstens 1,8 mg zeigen.

Findet man bei diesen Versuchen beispielsweise ein zu niederes specifisches Gewicht, zu hohe Alkalinität der Wasserlösung und zu hohe Kohlensäureaufnahme, so weist dies auf eine Zumischung von hydraulischem Kalk hin. Ein hoher Chamäleonverbrauch oder ein niedriges specifisches Gewicht in Verbindung mit geringem Säure- und bedeutendem Chamäleonverbrauch lassen eine Zumischung von Schlackenmehl erkennen. Zugemahlener, ungebrannter Kalkstein wird den Glühverlust erhöhen. Zugesetzter Thonschiefer wird durch den verminderten Säureverbrauch und durch den beim Behandeln mit Salzsäure sich abgebenden unlöslichen Rückstand entdeckt. In Summa kann man sagen, dass ein Cement nur dann rein ist, wenn er lauter in die gegebenen Fresenius'schen Grenzwerthe fallende Zahlen liefert.

Eine kurze Prüfung auf Zusatz von Hochofenschlacke ist folgende. Man giebt in ein Kelchglas etwa 5 g Cement und 50 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 4). Ist die Farbe der Lösung nicht reingelb, sondern milchig (von ausgeschiedenem Schwefel herrührend), während gleichzeitig die Gelbfärbung verschwindet und ein starker Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt, so war Hochofenschlacke (welche bekanntlich Schwefelcalciumverbindungen enthält) beigemengt.

Bekanntlich hat sich der Verein deutscher Portlandcement-Fabrikanten[1]) die Verpflichtung auferlegt, dass seine Mitglieder Cemente liefern, welche 1. nach dem Brennen nicht in betrügerischer Absicht mit fremden Körpern gemischt worden sind, 2. Cemente, die keine Magnesia enthalten und 3. Cemente, welche durch Brennen bis zur Sinterung gewonnen wurden.

Um nun eine Handhabe für die bei derartigen Bestimmungen nothwendig gewordene Selbstcontrole zu haben, liess der Vorstand des genannten Vereins die in folgender Tabelle[2]) in ihren Resultaten wiedergegebene Untersuchung von 25 Portlandcementen, die aus dem Handel bezogen waren, ausführen.

Die 25 in der Tabelle angeführten Cemente entsprechen einer Production von rund 6 000 000 Fässern. Die specifischen Gewichte der Cemente

[1]) Derselbe hat es auf seiner 15. zu Berlin am 26. und 27. Februar 1892 abgehaltenen General-Versammlung (laut Chem. Z. **1892**, 371) als eine Täuschung erklärt, wenn dem Cemente Farbenzusätze gegeben würden, um die in der Fabrikation verfehlte schlechte Farbe aufzubessern. Es soll unzulässig sein, Farbenzusätze von mehr als 2 Proc. zur Erzielung einer bestimmten Farbe zu machen, wenn nicht gleichzeitig mit diesem Zusatze die Bindezeit regulirt wird.

[2]) Dingl. **1891, 281,** 115.

im ungeglühten Zustande sind im Allgemeinen geringer als die von Fresenius 1884 gefundenen. Dies rührt daher, dass jene Cemente aus dem Handel bezogen sind und bei der Luftlagerung Wasser angezogen hatten[1]). Ein weiterer Grund mag bei einzelnen Cementen darin gelegen sein, dass sie etwas schwächer gebrannt sind als ältere Producte.

Chemisches Laboratorium des Geh. Hofraths, Prof. Dr. Fresenius.

Bezeichnung	Specifisches Gewicht ungeglüht	Specifisches Gewicht geglüht	Glühverlust in Proc.	Alkalinität der Wasserl. in ccm	1 g reducirt $KMnO_4$ in mg	Magnesia in Proc.	Festigkeit Kilo für den qcm Druck	Festigkeit Querschnitt Zug	Feinheit Rückstand auf dem 5000-Maschensieb in Proc.	Feinheit Rückstand auf dem 900-Maschensieb in Proc.	
Cement 1	3·011	3·166	3·371	7·20	0·33	1·46	212·5	18·4	27·0	6·3	langsam bindend
- 2	3·031	3·176	3·114	3·95	0·37	1·80	160·0	15·1	22·5	3·0	rasch bindend
- 3	3·090	3·172	1·744	4·60	0·29	0·75	160·3	17·3	25·7	4·8	
- 4	3·094	3·150	1·221	5·90	0·23	0·63	187·5	18·4	24·2	3·5	
- 5	3·079	3·168	1·059	4·53	0·16	1·40	232·5	21·1	25·0	5·3	
- 6	3·126	3·185	1·606	5·80	0·23	0·80	212·5	21·3	27·5	8·0	
- 7	3·114	3·128	1·417	5·35	0·21	0·91	185·0	18·6	24·0	3·5	
- 8	3·083	3·118	1·565	4·35	0·40	1·05	190·0	20·9	27·2	6·0	
- 9	3·080	3·123	1·535	4·60	0·22	0·62	210·0	21·1	22·7	4·5	langsam
- 10	3·130	3·150	1·15	4·15	0·98	1·70	170·0	17·1	28·7	7·5	bindend
- 11	3·042	3·183	2·96	5·25	0·80	0·89	180·0	19·5	22·7	3·0	
- 12	3·064	3·137	2·92	3·33	1·48	1·16	185·0	19·7	18·0	2·5	
- 13	3·079	3·165	1·61	3·00	0·93	0·35	215·0	21·1	15·7	2·5	
- 14	3·060	3·167	2·34	4·97	1·30	1·07	215·0	19·5	25·2	7·0	
- 15	3·045	3·140	1·86	3·05	1·00	0·74	180·0	18·4	25·8	5·5	
- 16	3·055	3·131	2·05	3·95	1·48	3·06	160·0	17·4	20·5	4·7	
- 17	3·126	3·194	1·73	4·40	0·95	2·49	135·0	16·1	32·0	12·5	rasch bindend
- 18	3·092	3·182	1·88	3·40	2·19	2·82	140·0	12·7	23·7	3·5	
- 19	3·103	3·219	1·19	4·25	0·26	1·19	210·0	20·4	18·0	3·5	
- 20	3·076	3·176	2·77	5·85	0·37	1·69	202·5	20·6	20·5	2·7	
- 21	3·113	3·179	0·79	3·60	0·62	0·90	207·5	20·5	24·5	2·8	langsam
- 22	3·084	3·141	1·96	5·20	0·26	0·92	187·5	16·1	30·5	8·0	bindend
- 23	3·126	3·184	1·73	4·95	0·31	0·92	210·0	19·6	23·2	3·7	
- 24	3·072	3·175	2·45	4·15	0·10	1·92	220·0	21·8	23·2	3·0	
- 25	3·144	3·234	1·43	5·80	0·26	2·04	182·5	18·1	22·7	3·5	rasch bindend

[1]) Nach Tomeï (Dingl. **1891, 281,** 138) wird sowohl das specifische Gewicht als auch das Litergewicht durch Luftlagerung beeinflusst, und zwar ist die Abnahme der Dichte besonders auf die Feuchtigkeit der Luft zurückzuführen. Damit hängt auch die Zunahme des Glühverlustes zusammen. — Cement, welcher 28 Tage an feuchter, kohlensäurefreier Luft lagerte, hatte ein Litergewicht von 1207 g und ein specifisches Gewicht von 3,085 und der Glührückstand betrug 96 Proc. Für den frischen Cement sind die entsprechenden Werthe 1250 g, 3,185, bezw. 98,8 Proc. Bei der Beurtheilung der Grenzwerthe für guten Cement sind diese Verhältnisse zu berücksichtigen. Für denselben Cement ging die Zugfestigkeit von 17,8 kg/qcm auf 13,5 kg/qcm und die Druckfestigkeit von 201 kg/qcm auf 143 kg/qcm zurück. Hieraus folgt die Wichtigkeit besonderer Sorgfalt auf sachgemässe Lagerung des Cementes, namentlich bei grösseren Bauten und in der Nähe einer Wasserfläche.

b) Die **mechanische Prüfung des Cementes** umfasst neben der Ermittelung des Litergewichtes, der Feinheit der Mahlung und der Abbindeverhältnisse die Prüfungen auf Volumbeständigkeit, Zug- und Druckfestigkeit. Ausser diesen allgemein in Cementfabriken eingeführten Prüfungen wäre es, wie Schumann[1]) mit Recht betont, sehr wünschenswerth, wenn auch die so wichtigen Eigenschaften der Energie der Erhärtung (der Erhärtungsfähigkeit in den ersten Tagen), des Widerstandes gegen Abnutzung, der Kittfestigkeit (Adhäsion), der Wasserdichtigkeit, der Frostbeständigkeit und der Haltbarkeit bei längerem Lagern in Form allgemein anerkannter und befolgter Normen gebracht würden. Prüfungen auf Abnutzbarkeit, Kittfestigkeit und Wasserdichtigkeit finden sich anhangsweise am Ende dieses Capitels angegeben. Ebendaselbst findet sich auch die Prüfung von Roman- und Puzzolancementen.

a) Das Litergewicht giebt keineswegs ein sehr zuverlässiges Kriterium für die Güte eines Cementes. Denn es kann geringwerthiger, grob gemahlener Cement ein höheres Litergewicht haben, als gutgebrannter und sehr fein gemahlener Portlandcement. Auch wechselt selbstverständlich das Litergewicht wieder ganz nach der Art und Weise des Einfüllens (Einlaufens von verschiedener Höhe über dem Gemäss, Einrüttelns u. dgl., siehe hierüber auch die Bemerkungen auf S. 387). Nach Heintzel[2]) soll gute, auf das Sorgfältigste in ein Litergefäss eingerüttelte Handelswaare etwa 1750 g wiegen (siehe auch die am Schlusse des Abschnittes „Portlandcement" mitgetheilten Durchschnittszahlen des Litergewichtes von Portland-, Roman- und Schlackencement im eingerüttelten und eingelaufenen Zustande).

Die auf S. 704 auszugsweise mitgetheilten österreichischen Normen für die Prüfung von Romancement[3]) schreiben die jeweilige Ermittelung des Litergewichtes vom Romancement und vom Normalsand im lose eingesiebten Zustande vor, zu welchem Zwecke Cement und Sand in ein 1 Liter fassendes cylindrisches Blechgefäss von 10 cm Höhe eingesiebt werden. Hierbei ist ein Sieb von 64 Maschen auf 1 qcm und von 0,40 mm Drahtstärke zu verwenden und dasselbe während des Siebens in einer Entfernung von etwa 15 cm über dem oberen Rande des Liter-

[1]) Dammer's „Lexikon der Verfälschungen" S. 982. Ebendaselbst, sowie Dingl. **1886, 261,** 344 u. **1889, 273,** 476 und in Fischer-Wagner's Jahresber. **1887,** 826 finden sich die Normen der Portlandcement-Prüfung für Deutschland; für die Schweiz im Jahresber. **1887,** 840; für Amerika im Jahresber. **1884,** 699; für Oesterreich in Z. angew. Ch. **1889,** 383 und Dingl. **281,** 114; für Russland in Thonind. Z. **1892,** 21 u. 40.

[2]) Post's „Chem.-technische Analyse", 2. Aufl., 2. Bd., 1. Lief. S. 25.

[3]) Dingl. **1891, 281,** 92.

gefässes zu halten. Gesiebt wird so lange, bis sich ein Kegel gebildet hat, der mit seiner Grundfläche die ganze obere Oeffnung des Litergefässes bedeckt; dieser Kegel ist schliesslich mit einem geradlinigen Streicheisen vollkommen eben abzustreichen. Während des Einsiebens ist jede Erschütterung des Litergefässes sorgfältigst zu vermeiden.

Dieser Normalsand für die österreichischen Normenprüfungen von Romancement wird dadurch gewonnen, dass man möglichst reinen, in der Natur vorkommenden Quarzsand wäscht, trocknet und mittelst eines Siebes von 64 Maschen auf 1 qcm und 0,40 mm Drahtstärke die gröbsten Theile ausscheidet und sodann mittelst eines Siebes von 144 Maschen für 1 qcm und 0,30 mm Drahtstärke die feinsten Theile entfernt. Der Rückstand auf dem letzteren Siebe ist der Normalsand.

Die Korngrössen des deutschen Normalsandes[1]) sind derart beschaffen, dass derselbe ein Sieb mit 60 Maschen auf 1 qcm vollständig passirt und auf einem vom 120 Maschen auf 1 qcm liegen bleibt. Nach Böhme[2]) wiegt dieser deutsche Normalsand:

pro Liter eingerüttelt 1,640 kg
- - eingelaufen 1,410 -

β) Die Feinheit der Mahlung ist mittelst Sieben von 900 und 4900 Maschen pro qcm für Portlandcement und von 900 und 2500 Maschen pro qcm für die übrigen hydraulischen Bindemittel zu bestimmen und dabei zu jeder Probe 100 g zu verwenden. Die Drahtstärken jener Siebe sollen sein

bei	4900	2500	900 Maschen pro qcm
	0,05	0,07	0,1 mm

und wird empfohlen, die Siebe von nur einer Quelle zu beziehen.

Zur Prüfung auf Feinheit der Mahlung benutzt man am besten die „Siebbüchse“ von Michaelis[3]). Dieselbe enthält unter einander zwei mit je einem Siebe von 900 und 5000 Maschen belegte Ringe und besteht aus vier genau in einander passenden Theilen. 100 g Portlandcement werden auf das 900-Maschensieb gebracht und nach Zusammenstellung des kleinen Apparates 10 Minuten kräftig geschüttelt. Es befindet sich alsdann auf den resp. Sieben das gesichtete grobe und feine Korn, im

[1]) Zu beziehen durch die Thonindustrie-Zeitung, Berlin N., Fennstrasse. Ueber den deutschen Normalsand von Freienwalde vergl. auch Z. angew. Ch. **1891,** 577.

[2]) Mittheilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin, **1890,** I, 22.

[3]) Beschrieben von Heintzel in Post's „Chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl., 2. Bd., 1. Lief. S. 19, geliefert von W. Michaelis, Berlin, und Hugo Schickert Nachfolger, Dresden.

Bodenstück das Cementmehl. Als genügend gute Handelswaare gilt ein Cement, der etwa 5 Proc. Rückstand auf dem 900-Maschensieb (höchstens 10 Proc. gestatten die Normen!), 25 Proc. auf dem 5000-Maschensieb lässt und demnach 70 Proc. feinstes Mehl enthält. Sobald hierbei weniger als 60 Proc. Feinmehl gefunden werden, muss der Cement als grob gemahlen betrachtet werden.

Aus der später mitgetheilten Versuchstabelle einer grossen Reihe von Cementuntersuchungen durch Böhme[1]) geht hervor, dass die Feinheit der Mahlung im beständigen Steigen während der letzten Jahre begriffen ist.

Zur Prüfung des Romancementes auf Feinheit der Mahlung schreiben die österreichischen Normen[2]) die Anwendung der oben erwähnten 2500- und 900-Maschensiebe vor und es darf (bei Anwendung von 100 g Siebprobe) der Siebrückstand auf dem 2500-Maschensieb keineswegs mehr als 36 Proc. und auf dem 900-Maschensieb keineswegs mehr als 18 Proc. betragen.

Es wäre indessen irrig, wollte man aus der feinen Mahlung allein auf die Güte des Portland- oder Romancementes schliessen. Allerdings wird die Festigkeit eines Mörtels im Allgemeinen um so grösser sein, je feiner der dazu verwendete Cement gemahlen war, weil dann desto mehr Einzeltheilchen des letzteren zur Wirkung gelangen. Indessen kommen geringe, weiche Portland- und Romancemente häufiger sehr fein gemahlen vor, als gute, scharf gebrannte. Letztere werden aber selbst bei gröberer Mahlung doch in der Regel eine höhere Bindekraft aufweisen als die ersteren.

γ) Abbindungsverhältnisse[3]). Die genaue Ermittelung der Bindezeit und die Feststellung des Beginns des Abbindens ist namentlich bei rasch bindenden Cementen von Wichtigkeit, da dieselben vor Beginn des Abbindens verarbeitet sein müssen. Da das Abbinden von Cement durch die Temperatur der Luft und des zur Verwendung gelangenden Wassers beeinflusst wird, insofern hohe Temperatur dasselbe beschleunigt, niedere Temperatur dagegen verzögert, so sollten die Versuche, um zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, bei einer mittleren Temperatur des

---

[1]) Mittheilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanst. zu Berlin, **1890,** I, 22; Dingl. **1891, 280,** 210.

[2]) Dingl. **1891, 281,** 91.

[3]) Vergl. Schumann's Abhandlung in Dammer's „Lexikon der Verfälschungen" S. 975; Heintzel in Post's „Chem.-techn. Analyse", 2. Aufl., 2. Bd., 1. Lief. S. 18 u. 24. Tetmajer's Rammapparat, welcher u. a. die zum Anmachen des Normalmörtels (1:3) eines hydraulischen Bindemittels erforderliche Wassermenge auf $^1/_4$—$^1/_2$ Proc. genau bestimmt, findet sich im 3. Bande der „Untersuchungs-Methoden" beschrieben.

Wassers und der Luft von etwa 15—18° vorgenommen oder, wo dies nicht angängig, die jeweiligen Temperaturverhältnisse in Berücksichtigung gezogen werden.

Die beim Abbinden stattfindende Temperaturerhöhung lässt sich leicht durch Einsenken eines empfindlichen, in $^1/_{10}$ Grade getheilten Thermometers in den Cementbrei beobachten. Selbstverständlich wird man dabei eine desto grössere Temperaturerhöhung constatiren, je näher die zum Abbinden zugesetzte Wassermenge überhaupt der nothwendigen Minimalquantität kommt. Auf diese Weise lässt sich auch noch bei Langsambindern eine Temperaturerhöhung von 3—4° beim Abbinden nachweisen, während Raschbinder (Giesscement) beim Erstarren sich um 10—20° erwärmen können.

Zur ungefähren „praktischen Ermittelung der Bindezeit" rührt man den rasch bindenden Cement eine Minute, den langsam bindenden drei Minuten mit Wasser zu einem steifen Brei an, wozu in den meisten Fällen 27—30 Proc. Anmachwasser genügen. Mit diesem Brei bildet man auf einer Glasplatte durch nur einmaliges Aufgeben mittelst eines Spatels einen etwa 1,5 cm dicken, nach den Rändern hin dünn auslaufenden Kuchen. Die zur Herstellung dieses Kuchens erforderliche Consistenz des Cementbreies soll so beschaffen sein, dass der mit dem Spatel auf die Glasplatte gebrachte Brei erst durch mehrmaliges Aufstossen der letzteren nach den Rändern hin dünn ausläuft. Sobald der Kuchen soweit erstarrt ist, dass derselbe einem leichten Druck mit dem Fingernagel widersteht (also kein Wasser beim Auftupfen mehr ausdrücken lässt), ist der Cement als abgebunden zu betrachten.

Zur genauen Ermittelung der normalen Mörtelconsistenz und der Bindezeit wendet man den Tetmajer'schen Nadelapparat[1]) an. Derselbe (Fig. 71) besteht im Wesentlichen aus der an dem Arme A hängenden, 300 g wiegenden Fallvorrichtung B, welche durch einen am Arme A befestigten Querstift ausser Thätigkeit gestellt und einige Centimeter hoch über der zur Aufnahme des Normalcementbreies dienenden, auf einer starken Glasplatte ruhenden, 4 cm hohen und 8 cm lichten Durchmesser habenden Büchse festgehalten werden kann.

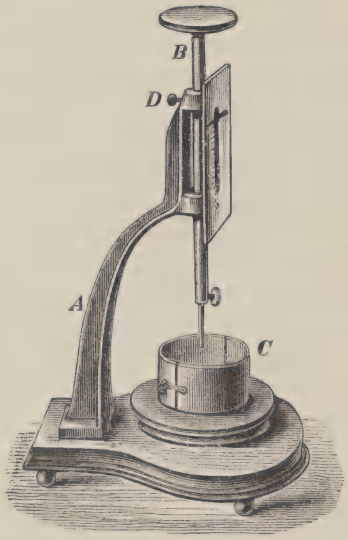
Man rührt nun 400 g Cement mit nur soviel Wasser (siehe oben) an, dass der in die Büchse gefüllte Brei beim Anschlagen an die Gefässwand eben noch ausfliesst. Hierauf prüft man zunächst auf richtige Normalconsistenz des Breies, indem man die schwache, 1 qmm Querschnitt

[1]) Derselbe ist zu beziehen von Th. Usteri-Reinacher in Zürich. Tetmajer hat auch einen Apparat construirt, der gleichzeitig die fortschreitende Erhärtung mit dem Nadelapparat und die dabei stattfindenden Temperaturänderungen zu constatiren gestattet. Derselbe ist im 3. Bande dieses Werkes beschrieben.

habende Stahlstange ab- und dafür einen metallischen Cylinder von 1 cm Schaftstärke einschraubt. Die Normalconsistenz gilt als erreicht, wenn dieser Cylinder etwa 5—6 mm über dem Boden im Cementbrei stecken bleibt.

Nunmehr wird statt des metallischen Cylinders die Stahlstange eingeschraubt und letztere, nach Beseitigung des haltenden Querstiftes, bis auf die Oberfläche des Cementbreies geleitet und dann fallen gelassen. Der Moment, in welchem die Normalnadel den Cementkuchen nicht mehr gänzlich zu durchdringen vermag, gilt als „Beginn des Abbindens“. Die Zeit, welche verfliesst, bis die Normalnadel auf dem erstarrten Kuchen keinen merklichen Eindruck mehr hinterlässt, ist die „Bindezeit“.

Fig. 71.



Man kann die durch leichteres Brennen erhaltenen, für Ornamentenguss u. dgl. verwendeten „Raschbinder“ schon an der mehr gelblichen Farbe äusserlich erkennen. Raschbinder bedürfen $^1/_3$ bis etwa $^2/_5$ ihres Gewichtes Anmachwasser, das sie rasch und vollständig aufsaugen, wobei sie in 5—10 Minuten abbinden (über die chemischen Vorgänge beim Abbinden siehe S. 693). Die „Langsambinder“ binden zwischen etwa 1 und 12 Stunden, während die „Mittelbinder“ $^1/_4$ bis etwa 1 Stunde Abbindezeit brauchen[1]).

[1]) Nach den neuen russischen Normen soll technisch verwendeter Portlandcement nicht vor $^1/_2$ Stunde zu binden beginnen (vom Momente des Süsswasserzusatzes an gerechnet), sowie nicht vor 1 Stunde und nicht später als nach 8 Stunden abgebunden haben.

Bei den Verhandlungen des Vereins deutscher Cementfabrikanten, welche auf der Generalversammlung des Jahres 1889 stattfanden, tadelte Merz[1]), dass in der Böhme'schen Königlichen Prüfungsstation bei der Ermittelung der Bindezeit weniger als 27 Proc. Wasser verwendet werde. Nach Schiffner (ibidem) giebt die Bestimmung der Bindezeit an einem so steifen Mörtel und mit so geringem Wasserzusatze, wie dies bei der Königlichen Prüfungsstation jetzt Gebrauch ist, Resultate, welche der Praxis durchaus nicht entsprechen, ganz besonders bei solchen Cementen nicht, deren Bindezeit durch Gypszusatz verlangsamt worden ist. Bei diesen Cementen kommt in Folge des sehr geringen Wasserzusatzes der Gyps gar nicht zur Wirkung und erscheinen dieselben dadurch rasch bindend, während sie bei der praktischen Verwendung ganz langsam bindend sind. Man muss hierbei erwägen, dass schon bei einem recht trockenen Betonmörtel, 1 Cement + 3 Sand, etwa 40 Proc., dagegen bei einem guten, durchaus nicht zu dünnflüssigen Mauermörtel, 1 Cement + 3 Sand, sogar etwa 60 Proc. des Cementgewichtes an Wasser zugesetzt werden. Es ist daher dringend wünschenswerth, dass zur Bestimmung der Bindezeit ein Mörtel von solcher Beschaffenheit hergestellt wird, welcher annähernd der Praxis entspricht und nicht dazu einen sehr steifen Mörtel, welcher gar nicht fliesst, zu verwenden.

In Erwiderung hierauf hebt Böhme (ibidem) hervor, dass die in den Normen angegebene Consistenz des Cementbreies für Abbindeversuche (27 bis 30 Proc. Wasser) in der Hauptsache eine Erläuterung sein soll über die Beschaffenheit der Consistenz des Cementbreies, welcher nach erfolgtem, sachgemässem Durcharbeiten (bei langsam bindendem Cement 3 Minuten, bei rasch bindendem Cement 1 Minute lang) durch nur einmaliges Aufgeben auf eine Glasplatte gebracht, erst nach mehrmaligem Aufstossen des Glasplatte nach den Rändern derselben hin ausläuft. Ist jedoch mit den fraglichen 27 bis 30 Proc. Wasser die erforderliche (unter Ausschluss der Individualität ja ganz genau mittelst des oben beschriebenen Tetmajer'schen Nadelapparates zu ermittelnde) Consistenz des Cementbreies nicht zu erreichen, so muss dieselbe zweifellos durch entsprechende Veränderung der Wassermenge hergestellt werden.

Nach Schiffner[2]) lassen sich die Ursachen, welche die Erhärtung von Portlandcementmörtel beeinträchtigen oder verhindern können, in drei Gruppen theilen, nämlich:

1. Die Beschaffenheit des zum Mörtel verwendeten Sandes, wenn, wie dies in den meisten Fällen stattfindet, der Cement nicht rein, sondern mit Sandzusatz verarbeitet wird. Hier kann es sowohl die

[1]) Z. angew. Ch. **1889**, 372.
[2]) Z. angew. Ch. **1889**, 370.

physikalische wie die chemische Beschaffenheit des Sandes sein, welche die Nichterhärtung veranlasst.

2. Die Einwirkung fremder Stoffe auf den frischen Cementmörtel, z. B. von stark säurehaltigen Flüssigkeiten, vegetabilischen und mineralischen Oelen[1]), gerbsäurehaltigen Laugen, saurem Bier in Bierkellern, organischen Stoffen, Einwirkung von schwefelsaurem Natron oder Kali oder sonstigen in den Ziegelsteinen, sowie in dem Erdboden enthaltenen löslichen Salzen (z. B. bei Tunnelgewölben) u. s. w.

3. Die unrichtige Verarbeitung oder Behandlung des Mörtels. Hierhin gehört z. B. das sog. „Stören des Cements", d. h. das Verarbeiten desselben, nachdem die Abbindung schon begonnen hat. Dasselbe kann bei Raschbindern am leichtesten vorkommen, ist aber auch bei Langsambindern nicht ausgeschlossen, wenn z. B. der Cementmörtel lange vor der Verwendung zubereitet wird und stehen bleibt. Es kann dann immerhin noch eine Erhärtung eintreten, welche jedoch stets geringer bleibt als die bei guter Verarbeitung zu erzielende, und wobei dann das Feuchthalten des Mörtels eine ganz wesentliche Rolle spielt. Ferner gehört hierher die Gefährdung oder gänzliche Verhinderung der Erhärtung durch zu grossen Wasserzusatz beim Anmachen des Mörtels, das sogen. „Ersäufen des Cements". Endlich kann die Erhärtung beeinträchtigt oder ganz verhindert werden durch Austrocknen des Mörtels, also durch Mangel an Befeuchtung. Die Befeuchtung des Portlandcementmörtels und der Schutz desselben vor Austrocknung in den ersten Tagen nach der Herstellung sind unbedingte Erfordernisse für die gute Erhärtung.

Es wurden schon früher (S. 701, Note 1) die Versuche Tomeï's und die aus ihnen hervorgehende Wichtigkeit luftdichter Lagerung des Cementes (namentlich in der Nähe grösserer Wasserflächen) hervorgehoben. Dagegen ist ebenso zu betonen, dass bei wirklich sachgemässer Lagerung

---

[1]) „Schwimmende Cemente" mischen sich nach Goslich (Dingl. **1891, 281,** 165) beim Anrühren nicht mit dem Wasser, sondern bleiben auf der Oberfläche. Erst nach längerem Rühren gelingt es, dieselben unter Wasser zu bringen. Dann erhält man aber nicht den bekannten homogenen Brei, sondern ein klumpiges, käseartiges Gebilde, welches nur schlecht oder eigentlich gar nicht erhärtet. In der Mühle merkt man sofort, dass „schwimmender Cement" vorliegt. Die Schnecken treiben denselben nicht fort, sondern er tritt immer wieder zurück wie Wasser. Nach Heintzel (l. c.) ist die Ursache dieser Erscheinung in einer geringen Menge Oel zu suchen, welche bei der Besorgung der Schmierbüchsen in den Cement gekommen ist. Wenn man (fetthaltigen) Staub, der auf den Balken der Cementfabriken liegt, mit Cement mischt, so erhält man auch schwimmenden Cement.

Vergl. auch Schumann's Mittheilungen (Chem. Z. **1892,** 371) über den Einfluss verschiedener Oele (Petroleum, Rüböl, Vulcanöl) auf die Eigenschaften von Portlandcement.

Portlandcement an Qualität nicht nur nicht verliert, sondern im Gegentheil gewinnt. Er wird langsamer bindend und seine Bindekraft wird gleichzeitig erhöht. Contractbestimmungen, welche nur frische Waare vorschreiben, sollten also billiger Weise in Wegfall kommen.

Die Prüfung des Romancementes auf Abbindeverhältnisse erfolgt nach den österreichischen Normen[1]) genau auf die S. 705 für Portlandcement beschriebene Art und Weise, ebenfalls unter Benutzung des Tetmajer'schen Nadelapparates. Nach diesen Normen sind unter rasch bindenden Romancementen solche zu verstehen, deren Erhärtungsbeginn an der Luft, ohne Sandzusatz, vom Momente der Wasserzugabe an gerechnet, innerhalb 7 Minuten eintritt. Fällt der Erhärtungsbeginn eines Romancementes über 15 Minuten hinaus, so ist derselbe als langsam bindend zu bezeichnen.

Zur Prüfung der Abbindungsverhältnisse von Puzzolanen (Trass) wurde auf der am 20. und 21. Sept. 1886 stattgefundenen Conferenz folgender Vorschlag adoptirt. Die feingepulverte, bei 100—110° getrocknete Puzzolane wird auf den Glühverlust (gebundenes Wasser) und mittelst der 300 g schweren Normalnadel mit 1 qmm kreisförmigem Querschnitt (vgl. oben) auf die Anfangserhärtung unter Wasser bei möglichst 15° C., jedenfalls unter Berücksichtigung der Temperatur, geprüft in einer Mischung von 2 Gewichtstheilen Puzzolane (Trass), 1 Gewichtstheil Kalkhydratpulver und 1 Gewichtstheil Wasser. Der in die Dose eingefüllte und glatt abgestrichene Mörtel soll sofort unter Wasser gebracht und nach 2, 3, 4 und 5 Tagen in der Weise geprüft werden, dass ermittelt wird, mit welcher Belastung die obige Normalnadel 5 mm tief in denselben eindringt.

δ) Die Volumbeständigkeit (Prüfung auf „Treiben"). Portlandcement soll volumbeständig sein. Als vorläufige, eine rasche Beurtheilung gestattende Probe ist die „Darrprobe" anzustellen. Als entscheidende Probe soll die „Glasplattenprobe" gelten, d. h. ein auf einer Glasplatte hergestellter und vor Austrocknung geschützter Kuchen aus reinem Cement, nach 24 Stunden unter Wasser gelegt, darf auch nach längerer Beobachtungszeit durchaus keine Verkrümmungen oder Kantenrisse zeigen.

1. Die Darrprobe. Der Cement wird mit Wasser zu einem Brei von Normalconsistenz (S. 705) angerührt und auf einer ebenen, mit Fliesspapier belegten Glasplatte zu Kuchen von 8—10 cm Durchmesser und etwa 1 cm Dicke ausgegossen. Zwei dieser Kuchen, welche zur Vermeidung von Schwindrissen vor Austrocknung zu schützen sind, werden nach 24 Stunden, jedenfalls aber erst nach erfolgtem Abbinden, mit ihrer ebenen Fläche auf einer ebenen Metallplatte ruhend, einer Temperatur von 110—120°

[1]) Dingl. **1891, 281,** 91.

so lange (mindestens aber 1 Stunde lang) ausgesetzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen. Zweckmässig benutzt man hierzu die in den chemischen Laboratorien gebräuchlichen Trockenschränke. Zeigen die Kuchen nach dieser Behandlung weder Krümmungen noch Kantenrisse, so ist der Cement im Allgemeinen als volumenbeständig zu betrachten, im anderen Falle aber nicht zu verwerfen, sondern es ist das Resultat der entscheidenden, mit auf Glasplatten unter Wasser erhärtenden Kuchen abzuwarten. — Bei Anwesenheit von mehr als 3 Proc. wasserfreiem, schwefelsaurem Kalk oder entsprechendem Gehalt an ungebranntem Gyps ist die Darrprobe nicht maassgebend.

2. Die Plattenprobe. Die entscheidende und für alle Wassermörtel mit Ausnahme der Puzzolanen (Trass) gültige Probe ist die Kuchenprobe auf Glasplatten. 100 g des zu prüfenden Cementes werden mit Wasser zu einem Brei von Normalconsistenz (S. 705) angerührt und daraus auf einer ebenen Glasplatte ein Kuchen von etwa 1,5 cm Dicke geformt. Zwei solcher Kuchen werden bei langsam bindendem Cement nach 24 Stunden, jedenfalls aber erst nach erfolgtem Abbinden unter Wasser gelegt. Bei rasch bindendem Cement kann dies schon nach kürzerer Zeit geschehen. Die Kuchen, namentlich die von langsam bindendem Cement, müssen bis nach erfolgtem Abbinden vor Zugluft und Sonnenschein geschützt werden, am besten durch Aufbewahren in einem bedeckten Kasten oder auch unter nassen Tüchern. Es wird hierdurch die Entstehung von Schwindrissen vermieden, welche gewöhnlich in der Mitte des Kuchens entstehen und von Unkundigen für Treibrisse gehalten werden können[1]).

Zeigen sich bei dieser Erhärtungsprobe unter Wasser Verkrümmungen oder Kantenrisse, so deutet dies unzweifelhaft „Treiben“ des Cementes an, d. h. es findet in Folge einer Volumenvermehrung ein Zerklüften des Cementes unter allmählicher Lockerung des zuerst gewonnenen Zusammenhanges statt, welches bis zum gänzlichen Zerfallen des Cementes führen kann.

Die Erscheinungen des Treibens zeigen sich an den Kuchen in der Regel bereits nach drei Tagen, jedenfalls genügt eine Beobachtung bis zu 28 Tagen.

Diese hier soeben beschriebene deutsche Normenprobe ist bis jetzt als die zuverlässigste aller Proben auf Volumbeständigkeit anzusehen und ein Portlandcement, welcher dieselbe tadellos besteht, kann nach Schiffner[2]) als mit keinen schädlichen Eigenschaften behaftet angesehen

---

[1]) Dyckerhoff (Z. angew. Ch. **1891,** 580) warnt neuerdings davor, Schwindungsrisse mit Treibrissen zu verwechseln.

[2]) Z. angew. Ch. **1889,** 372.

werden. Er widerspricht entschieden der von Tetmajer[1]) aufgestellten Theorie des Lufttreibens und dessen Angabe, dass die Darrproben ein untrügliches Mittel zur Erkennung der sog. Lufttreiber seien.

3. Beschleunigte Proben auf Volumbeständigkeit. Ueber dieselben hat Schumann[2]) beachtenswerthe, hier auszüglich wiedergegebene Mittheilungen gemacht. Ihm ist noch kein Cement vorgekommen, der nicht auch bei der Verwendung sich bewährt hätte, wenn er die Normenprobe tadellos bestanden hat, vorausgesetzt natürlich, dass er sachgemäss verarbeitet worden ist, wozu vor Allem auch das Nasshalten in den ersten Tagen der Erhärtung[3]) gehört. Die beschleunigten Proben auf Volumbeständigkeit, nämlich die Glühprobe, die Darrprobe bei 120° (S. 709) und die Kochprobe sollen den Zweck erfüllen, ein Urtheil über den Cement in kurzer Zeit zu gewinnen. Zu diesem Zweck nimmt man die Probe schon 24 Stunden nach dem Anmachen des Cements vor. Während nun die Normenprobe die Volumbeständigkeit auf naturgemässe Weise bei gewöhnlicher Temperatur feststellt, wird bei den beschleunigten Proben zur Beförderung des Erhärtungsvorganges eine hohe Temperatur angewendet. Hierin liegt die Gefahr, dass die beschleunigten Proben unter Umständen ein anderes Ergebniss liefern können, als durch die Erfahrung bei der Verwendung gefunden wird. Die beschleunigten Proben sind sämmtlich mehr oder weniger gewaltsame Proben; sie stellen höhere Anforderungen an die Beständigkeit des Cementes als die Normenprobe und auch höhere als die Praxis.

Die beschleunigten Proben auf Volumbeständigkeit haben zwar das Gute, dass sie das Kalktreiben der Portlandcemente in kurzer Zeit erkennen lassen, denn treibende Portlandcemente bestehen diese Proben niemals. Aber sie lassen nicht umgekehrt den Schluss zu, dass ein Cement zu verwerfen sei, der die Proben nicht besteht, denn es werden auch tadellose Cemente durch die Proben zerstört. Die beschleunigten Proben schiessen also über das Ziel hinaus. Andererseits kann man aber auch ziemlich häufig die Beobachtung machen, dass gerade recht geringwerthige, kalkarme Cemente — auch gemischte Cemente — die Proben tadellos bestehen.

---

[1]) Wagner-Fischer's Jahresber. **1887,** 846.

[2]) Z. angew. Ch. **1891,** 577 (aus Verhandl. des Vereins deutscher Cementfabrikanten am 27. u. 28. Febr. 1891).

[3]) Nach Feichtinger („Chem. Technologie der Mörtelmaterialien", Braunschweig, Vieweg **1885,** 194) hat abgebundener Cement gleich nach dem Anmachen 1 Proc., nach 24 Stunden 2—3 Proc., nach einer Woche etwa 7 Proc., nach zwei Wochen ca. 8 Proc. und nach drei Wochen ca. 9 Proc. Wasser chemisch gebunden. Wenn er etwa 7 Proc. chemisch gebundenes Wasser enthält (d. h. also etwa eine Woche nach dem Abbinden), ist der Schutz vor dem Austrocknen zu Erzielung einer guten Erhärtung nicht mehr absolut nothwendig.

Es ist die Ansicht ausgesprochen worden, dass die beschleunigten Volumbeständigkeitsproben Aufschluss darüber gäben, ob ein Portlandcement für die Verwendung an der Luft geeignet sei oder nicht. Man hat die Beobachtung gemacht, dass Kuchen aus den reinen Cementen, welche zwar die Normenprobe bestanden haben, nicht aber die beschleunigten Volumbeständigkeitsproben, beim Liegen an der Luft, nachdem sie 24 Stunden feucht gehalten wurden, Neigung haben, mürbe zu werden und abzubröckeln, und man hat daraus geschlossen, dass Cemente, welche die erwähnten Erscheinungen zeigen, zur Verwendung an der Luft wenig geeignet seien. Schumann hat das Mürbewerden bei gleichzeitigem Nichtbestehen der beschleunigten Proben vielfach bestätigt gefunden; andererseits hat er aber auch Cemente in Händen gehabt, welche die beschleunigten Proben bestanden und doch mürbe wurden, immer unter der Voraussetzung, dass die Cementkuchen nur 24 Stunden vor dem Austrocknen geschützt wurden[1]).

Die Hochdruckdampfprobe (siehe S. 713) ist noch empfindlicher, als die vorher besprochenen Proben. Aus diesem Grunde allein schon, dann aber auch, weil eine Prüfung mit einem Dampfdruck von 10 bis 20 Atmosphären sehr oft zu den Unmöglichkeiten gehört, ist nach Schumann (l. c.) an eine Einführung dieser Probe in die grosse Praxis nicht zu denken.

Die Proben mittelst warmer Bäder[2]) könnten nach ihm aber be-

---

[1]) Wie Schumann (l. c.) mit Recht betont, ist es ungenügend, den Cement nur 24 Stunden vor dem Austrocknen zu schützen. Solche Proben gehören mindestens 3 Tage in's Wasser; wenn sie dann noch mürbe werden sollten, so wird man eher zu dem Schlusse berechtigt sein, dass der betr. Cement den nothwendigen Grad von Volumbeständigkeit für Cementarbeiten an der Luft nicht besitzt.

[2]) Neuerdings hat Deval (Thonind. Z. **1891**, 384; Dingl. **1891, 282**, 117) versucht, Cement mittelst heissen Wassers einer beschleunigten Prüfung zu unterziehen. Nach ihm sollen gute Cemente und hydraulische Kalke sowohl bei der Erhärtung in kaltem, wie in 80° heissem Wasser annähernd dieselben Prüfungsresultate geben, nur im letzteren Falle in etwa 4 mal so kurzer Zeit. Dagegen sollen Cemente, welche freien Aetzkalk enthalten und eine Kaltwasserprüfung aushalten, ja oft anfangs trügerische, zu hohe Resultate zeigen und nach längerer Zeit dann „treiben", mittelst der Heisswasserprüfungen dadurch entdeckt werden, dass sie anfangs nicht die entsprechend hohe Festigkeit im Vergleiche zu den im kalten Wasser geprüften Körpern zeigen oder bei grösseren Mengen freien Aetzkalkes oft gänzlich zerfallen. Cemente, welche puzzolanartige Bestandtheile enthalten, die bei Kaltwasserprüfungen sich indifferent zeigen, geben bei Prüfungen in 80° heissem Wasser alsbald die volle, definitive Festigkeit. Für natürliche Cemente und Materialien, deren Controle in Bezug auf ihre Bestandtheile nicht in der Hand des Fabrikanten liegt, wie beim Portlandcement, sind Heisswasserprüfungen nach Deval und Le Chatelier sehr am Platze.

rufen erscheinen, als abgekürzte Proben zu dienen. Indessen wäre erst noch die Höhe der für alle Portlandcemente geeigneten Versuchstemperatur und die Dauer der Einwirkung festzustellen; ferner wäre eine sehr genaue Einhaltung der Temperatur unbedingtes Erforderniss, und diese ist nur möglich, wenn Gaseinrichtungen und Vorrichtungen zur genauen Regulirung der Wärme zur Verfügung stehen. Auch die Warmbäderprobe ist demnach für eine allgemeine Einführung nicht geeignet, wenigstens nicht für die Cementkäufer. Dagegen mögen die Cementfabrikanten die beschleunigten Proben wie bisher anwenden, um ihre Fabrikate in kurzer Zeit zu beurtheilen und werden dies vermöge ihrer Uebung und Erfahrung auch mit Vortheil thun können. Für den Käufer aber kann allein eine durchaus unzweideutige Probe maassgebend sein und eine solche ist die Normenprobe.

Im Gegensatze hierzu empfiehlt Erdmenger[1]) seine Hochdruckdampfmethode angelegentlich zur Erkennung des ungünstigen Einflusses der Magnesia. Nach ihm werden wirklich gute und vorzügliche Cemente durch die 10 Stunden bei 15 Atm. vorgenommene Hochdruckprobe nicht zerkocht. Cemente, welche in der Sandprobe selbst nicht einmal ein 10stündiges Kochen bei etwa 12 Atm. aushalten, die also dabei Treiben oder geringere Festigkeit zeigen, sind entschieden als mangelhafte Waare zu bezeichnen. Ein Magnesiagehalt von 11 Proc. etwa wird nach ihm stets schon beim Druck von 10 Atm. und weniger sich durch Treibenserscheinung beim Kochen anzeigen. Im Allgemeinen wird man 5 Proc. Magnesia als zulässige Grenze bezeichnen können. Höher darf man damit ohne ein gewisses Risiko nicht gehen. Manche besonders empfindlichen beziehungsweise schwierigen Rohmaterialien vertragen nur bis 3 Proc. Magnesia (vgl. S. 684).

Die Wirkung der Hochdruckdampfmethode bei magnesiahaltigen Cementen beruht nach Erdmenger darauf, dass todtgebrannte Magnesia eben durch heisses Wasser in kurzer Zeit aufgeschlossen wird, während kaltes Wasser oft erst nach Jahren den Hydratisationsprocess vollendet.

Auch Cemente mit anderen Fehlern, solche, welche zu viel Kalk enthalten, oder unvollständig gemischte Cemente, welche Kalk in freien Körnchen enthalten (manche englische Cementsorten), können nach Erdmenger durch die beschriebene Methode leicht erkannt werden. Verfasser hebt ferner die Vorzüge seiner Methode, insbesondere gegenüber der Glüh- und Darrprobe hervor und stellt an einen guten Cement die Anforderung, dass Probekörper desselben mit 3 Th. Sand bei 15 Atm. 10 Stunden lang gekocht, ganz unversehrt bleiben, weder Risse, noch völlige Mürbheit zeigen und nicht unter eine Festigkeit von 12 kg/qcm herabgehen.

---

[1]) Thonind. Z. **1891,** 66 u. 82; Dingl. **1891, 281,** 116; Z. angew. Ch. **1891,** 580.

In einem Nachtrage bespricht Erdmenger noch die Ursache des Magnesiatreibens und des Gypstreibens. Die chemische Ursache des letzteren ist nach Michaelis[1]) darin zu suchen, dass $CaSO_4$ mit CaO des Cementes in eine (von Schott nachgewiesene) basische Verbindung $CaSO_4 + CaO = Ca_2SO_5$ übergeht, welche 7 Mol. Wasser aufnimmt und durch die dabei stattfindende Volumenvergrösserung ein Treiben im Cemente verursacht.

„Lufttreiben“ und „Wassertreiben“ sind nach Tetmajer nur graduelle Unterschiede. Die Lufttreiber sind die obersten Glieder in der Reihe der Kalktreiber, die nach oben an den in jeder Hinsicht normalen Portlandcement, nach unten an diejenige Species grenzen, die sowohl im Wasser als an der Luft unbeständig erscheinen.

Ein ähnliches Verhalten, wie die freien Aetzkalk enthaltenden Cemente gegen heisses Wasser von 80° zeigen, ist auch beim Aufbewahren solcher Cemente im Meerwasser zu constatiren. Ist der Aetzkalkgehalt beträchtlich (Schlackencement!), so tritt in beiden Fällen schon nach 2 bis 7 Tagen ein Zerfallen der Probekörper auf, während guter Portland- und Romancement in heissem Wasser, wie im Meerwasser stehen soll. Als Ursache des Treibens des Schlackencementes im Meerwasser können das Magnesiumsulfat (allgemein: die schwefelsauren Salze desselben) angesehen werden[2]). Für Hafenbauten empfiehlt desshalb Weber[3]) neuerdings statt des hierfür aus genannter Ursache untauglichen Schlackencementes Magnesiacement (10 Th. MgO, 6 Th. einer 80proc. Lösung von $MgCl_2 + 6$ aq. und — zur Hervorrufung der Plasticität — $^1/_2$ Th. Wasser) und Kieselmagnesiacement (100 Th. Magnesia, 15 Th. gefällte Kieselsäure und 90 Th. 80proc. Chlormagnesiumlösung). Die praktische Verwendung des letztgenannten Cementes kann eine bedeutende sein, und ist derselbe in manchen Fällen dem Portlandcement vorzuziehen, z. B. für die Herstellung von Kunststeinen, Ornamenten, Schmirgelrädern und künstlichen lithographischen Platten. Auch für Maschinenfundamente eignet er sich seiner Wohlfeilheit wegen vortrefflich.

4. Messungen der Volumänderungen erhärteter Cemente sind

---

[1]) Thonind. Z. **1889,** 420; Dingl. **1891, 281,** 141.

[2]) Der sogen. „Cement-Bacillus“ ist ein Doppelsalz, welches sich durch die Einwirkung von Gypswasser (bei Gypszusatz) oder von dem Magnesiumsulfat des Meerwassers (bei Hafenbauten) auf dem erhärteten Cement bildet. Candlot giebt ihm die Formel $2\,Ca_3Al_2O_6 + 5\,CaSO_4 + 120\,H_2O$. Nach Michaelis (Thonind. Z. **1892,** 105) hat der Cement-Bacillus entweder die Formel:

$Ca_3Al_2O_6 + 3\,CaSO_4 + 30\,H_2O$ oder $Ca_3Al_2O_6 + 3\,CaSO_4 + 12\,H_2O$,

und übt seine schädliche Wirkung auf den Cement durch die bei seinem Krystallisiren stattfindende erhebliche Volumenvermehrung aus.

[3]) Thonind. Z. **1891,** 341; Dingl. **1891, 282,** 118.

besonders neuerdings als werthvolles Hülfsmittel für frühzeitigere Erkennung des schädlichen Einflusses stark magnesiahaltiger Portlandcemente (durch Neigung zum Treiben, siehe S. 684) vorgeschlagen und in Anwendung gebracht worden[1]). Man kann etwa sagen: „so lange Portlandcemente nicht viel über 10 Proc. Magnesia enthalten, zeigen sie anfangs keine abnorme Zugfestigkeit, bestehen auch die Plattenprobe und Darrprobe meist ganz gut". Nach einem halben Jahre etwa aber geht die Zugfestigkeit meist so stark zurück, dass dieselbe nach 2 Jahren oft wieder bedeutend unter der 7-Tagesfestigkeit liegt. Beträgt der Gehalt an Magnesia nahezu 20 Proc., so giebt sich derselbe auch schon in der 7-Tagesprobe durch entschieden verminderte Zugfestigkeit zu erkennen, dagegen zeigen sich die ersten Treibrisse bei einem Gehalte von 18 Proc. Magnesia erst nach 16 Monaten, falls die Kuchen aus reinem Cement unter Wasser aufbewahrt wurden. Cementkuchen dagegen, welche weniger als etwa 18 Proc. Magnesia enthalten, oder welche zwar 18 und mehr Proc. Magnesia haben, aber ständig an der Luft lagen und ebenso Kuchen, welche nur zeitweise in's Wasser versenkt wurden, zeigen nach 16 Monaten noch keinerlei Risse oder Verkrümmungen, oder äusserlich wahrnehmbare Aenderungen ihrer Festigkeit. Es bestätigt dies, dass bei Verwendung solcher magnesiahaltiger Cemente zu Hochbauten, also bei Verwendung an der Luft, das Treiben erst nach sehr langer Zeit eintritt — weit später als im Wasser.

Früher und deutlicher als durch die Prüfung auf Volumbeständigkeit nach den Normen lässt sich die schädliche Wirkung der Magnesia im gesinterten Cement[2]) durch Messung der Ausdehnung des Cementmörtels bestimmen. Solche Messungen werden zweckmässig an Prismen von 10 cm Länge an dem Mörtel 1 Cement : 3 Sand mittelst des Bauschinger'schen Messapparates[3]) vorgenommen. Diese Mischung wurde gewählt, weil mit derselben Ausdehnungsversuche bereits über mehrere Jahre hinaus vorhanden waren. Die Versuche ergaben, dass nach Verlauf von 4 Wochen kein bemerkenswerther Unterschied in der Ausdehnung der verschiedenen Cemente besteht. Während nun aber die Curve für Portlandcement von da an nur allmählich ansteigt und von 1 Jahr fast wagrecht verläuft, steigen die Linien der Magnesiacemente von 4 Wochen an wesentlich steiler an, und es beginnt von 6 Monaten eine auffallende Steigerung der Ausdehnung, welche um so stärker wird, je höher der Magnesiagehalt des Cementes ist.

Anhang. Die Prüfung der Volumbeständigkeit der Puzzolanen erfolgt derart, dass man eine Mischung von 2 Gewichtstheilen

[1]) Vergl. Dyckerhoff's Versuche, mitgetheilt in Z. angew. Ch. **1889**, 367.

[2]) Bei den nicht gesinterten Romancementen scheint selbst ein höherer Magnesiagehalt eine schädliche Wirkung nicht auszuüben.

[3]) Beschrieben im 3. Bande dieses Werkes.

Puzzolanen (Trass), 1 Gewichtstheil Kalkhydratpulver und 1 Gewichtstheil Wasser in die zur Normalnadel (S. 706) gehörige Dose einfüllt, abstreicht und nach Auslösung des Schliessriegels in ein Gefäss mit ebenem Boden setzt, in welches dann vorsichtig Wasser bis zu einer Höhe von mindestens 2 cm über dem oberen Rand der Dose eingegossen wird. Die beiden Theile der Dose dürfen in keinem Falle durch den erhärtenden Mörtel auseinandergetrieben werden, noch darf derselbe nach oben heraustreten.

ε) Zug- und Druckfestigkeit müssen, falls es sich um eine wirkliche Werthprüfung des Cementes handeln soll, unbedingt zugleich ermittelt werden[1]). Nur für die fortlaufende Betriebscontrole kann man es bei Bestimmung der Zugfestigkeit in der Regel bewenden lassen, indem man hierbei annimmt, dass die Druckfestigkeit des reinen Cementes gewöhnlich das 10fache seiner Zugfestigkeit sei. Man darf aber nicht vergessen, dass es bei der praktischen Verwendung des Cementes sich beinahe ausschliesslich um die Druckfestigkeit handelt, und dass dieselbe desshalb auch die maassgebende, werthbestimmende sein muss. Die Zerreissungs- (Zugfestigkeits-)Proben sind an Probekörpern von 5 qcm Querschnitt der Bruchfläche, die Druckproben an Würfeln von 50 qcm Fläche vorzunehmen. Um die wünschenswerthe Einheitlichkeit bei diesen Prüfungen zu wahren, empfehlen die revidirten deutschen Normen diejenigen Apparate, Geräthe und Materialien zu benutzen, welche bei der Prüfungsstation in Charlottenburg-Berlin im Gebrauch sind.

1. Die Zugfestigkeit. Der Cement wird fast niemals rein, sondern beinahe immer mit Zusatz von Sand verarbeitet. Desshalb kann für die Praxis auch nur diejenige Zugfestigkeitsprobe wirklichen Werth haben, welche mit Sandzusatz angestellt wird, da derjenige Cement der werthvollste sein wird, welcher bei grösstem Sandzusatz das grösste Bruchgewicht liefert. Die Probe auf Zugfestigkeit mit der Mischung von Cement und Sand ist nach 28 Tagen anzustellen. Daneben kann man, wenn man will, auch Proben derselben Mischung und von reinem Cement schon nach 7 Tagen auf Zugfestigkeit prüfen. Handelt es sich nur um einen und denselben Cement, so wird die 7-Tagprobe (mit reinem oder mit Sand vermischtem Cement) genügen, falls man sich hierbei lediglich von der gleichbleibenden Qualität des Betriebsproductes, resp. von der gleichmässigen Güte der Lieferung überzeugen will. Dagegen darf die 7-Tagprobe nicht zur vergleichenden Werthschätzung verschiedener Cemente angewendet werden. Denn nicht wenige Cemente haben nach einer siebentägigen Erhärtungsdauer noch keineswegs das Maximum ihrer Festigkeit

[1]) Vergl. Böhme in Mitth. Kgl. techn. Versuchsanst. **1891**, 240, wo der Nachweis erbracht wird, dass häufig Cemente hinsichtlich der Zugfestigkeit den neuen Normen (16 kg pro 1 qcm) genügen und trotzdem mit der Druckfestigkeit weit hinter ihnen (160 kg pro 1 qcm) zurückbleiben.

erreicht. So zeigten beispielsweise zwei Cemente I u. II nach 7 Tagen eine Zugfestigkeit von 31,2 und 30,0 kg, zwei andere Cemente III u. IV eine solche von 18,4 und 18,9 kg pro Quadratcentimeter, nach 12 Monaten ergaben I u. II 38,8, resp. 38,9, III u. IV 46,9 und 55,1 kg Zerreissungsgewichte; die letzteren waren nun also die weitaus besseren geworden. — Hat die Cementrohmischung einen Zuschlag von Flussspath erhalten, so ist die 7-Tagprobe auch als Controlprobe eines bekannten Materials unzuverlässig, weil derartige Cemente zwar anfangs vorzüglich erhärten, dann aber, und zwar oft nach einigen Monaten, entschieden in der Festigkeit zurückgehen, manchmal bis zu gänzlichem Zerfallen.

Guter, langsam bindender Cement soll, bei der Probe mit 3 Gewichtstheilen Normalsand auf 1 Gewichtstheil Cement, nach 28 Tagen Erhärtung (1 Tag an der Luft und 27 Tage unter Wasser) gemäss den neu revidirten deutschen Normen vom Jahre 1886 eine Minimalzugfestigkeit von 16 (früher 10) kg pro Quadratcentimeter haben. Ebenso kann ein Cement, welcher bei der 7-Tagprobe eine hohe Festigkeit[1]) besitzt und mit der dreifachen Gewichtsmenge Sand etwa 20 Proc. der Festigkeit des reinen Cementes ergiebt, als gut erklärt werden und zwar als desto besser, je höher die Zugfestigkeit des reinen Cementes selbst ist und je höher die Festigkeit des Cementsandmörtels sich über 20 Proc. von derjenigen des reinen Cementes erhebt.

Die Festigkeitsproben sollen — soweit man nach dem eben Gesagten nicht die 7-Tagprobe mit reinem Cement wählen darf — an Mischungen von 1 Gewichtstheil Cement (oder einem sonstigen hydraulischen Bindemittel mit Ausnahme der Puzzolane) mit 3 Gewichtstheilen Sand gemacht werden. Es ist jedoch wünschenswerth, dass auch Proben mit höherem Sandzuschlag ausgeführt werden.

Vergleichbare, übereinstimmende Resultate, d. h. Resultate, die überhaupt Werth haben, können bei diesen Festigkeitsprüfungen unbedingt nur dann erzielt werden, wenn man sich auf das Peinlichste in allen Einzelheiten an die gegebenen Prüfungsvorschriften hält. Die Gepflogenheit gewandter Analytiker, sich kleine selbständige Abweichungen vom vorgeschriebenen analytischen Gange einer Methode zu gestatten, ist hier absolut unzulässig!

---

[1]) Reiner Cement wird bei der 7-Tagprobe eine etwa zwischen 18 und 45 variirende Zugfestigkeit zeigen können. Die Prüfung des reinen Cementes (ohne Sandzusatz) empfiehlt sich nach Schumann (Dammer's „Lexikon der Verfälschungen", S. 975) namentlich dann, wenn es sich um den Vergleich von Portlandcement mit gemischten Cementen und anderen hydraulischen Bindemitteln handelt, weil durch die Selbstfestigkeit die höhere Qualität resp. die besonderen Eigenschaften des Portlandcementes, welche den übrigen hydraulischen Bindemitteln abgehen, besser zum Ausdrucke gelangen als durch die Probe mit Sand.

Zur Erzielung übereinstimmender Resultate muss vor allen Dingen auch Sand von gleicher Korngrösse und gleicher Beschaffenheit benutzt werden. Dieser Normalsand wird dadurch gewonnen, dass man möglichst reinen Quarzsand wäscht, trocknet, durch ein Sieb von 60 Maschen pro Quadratcentimeter siebt, dadurch die gröbsten Theile ausscheidet und aus dem so erhaltenen Sande mittelst eines Siebes von 120 Maschen pro Quadratcentimeter noch die feinsten Theile entfernt. Die Drahtstärke der Siebe soll 0,38 mm, bezw. 0,32 mm betragen. Die Beschaffung eines derartigen Normalsandes genügt aber an und für sich noch nicht; man hat sich vielmehr noch zu überzeugen, dass dieser Sand mit dem unter der Controle des Vorstandes des Vereines deutscher Cementfabrikanten gelieferten Normalsande, welcher auch von der Königl. Prüfungsstation in Charlottenburg-Berlin benutzt wird, übereinstimmende Festigkeitsresultate liefert.

Von diesem Normalsande ist das Litergewicht (nach den „Conferenzbeschlüssen“ in einem cylindrischen „Normallitergefäss“ von 10 cm Höhe) im eingesiebten (nicht eingerüttelten) Zustande zu bestimmen. Die einzelnen Prüfungsstationen können zwar Quarzsand von beliebiger Herkunft zur Gewinnung des Normalsandes anwenden, jedoch darf von der vorgeschriebenen Korngrösse keinesfalls abgegangen werden. Bei Vergleichen von Versuchsresultaten verschiedener Prüfungsanstalten sind vorher im gegenseitigen Einvernehmen Verhältnisszahlen zu bestimmen.

Die Anfertigung der Probekörper geschieht auf einer nicht-absaugenden Unterlage. Die Anwendung einer absaugenden Unterlage (aus Gyps oder schwachgebrannten Ziegelsteinen) bewirkt ein dichteres Zusammenlagern der Cementtheilchen und in Folge dessen eine zu hohe Bruchfestigkeit. Um verwerthbare Zahlen zu erhalten, muss man genau nach folgender Vorschrift verfahren.

a) Handarbeit. Man legt auf eine zur Anfertigung der Proben dienende Metall- oder starke Glasplatte fünf mit Wasser getränkte Blättchen Fliesspapier und setzt auf diese fünf vorher gut gereinigte und mit Wasser angenetzte Formen. Früher bediente man sich Formen, die mit Charnier und Schraube versehen waren. Zum Zwecke gleichmässigerer Herstellung der Probekörper haben die Formen jetzt zwei Führungsstifte an den Flanschen und eine Klammer, welche beide Formhälften genügend fest zusammen drückt und sich wiederum leicht und rasch beseitigen lässt (siehe Fig. 72 und 73).

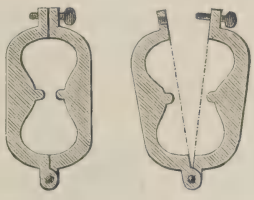
Die Klammer wird von der Form abgezogen, nachdem die darin eingestampfte Masse genügend erhärtet ist. Die beiden Formhälften sind leicht von dem Probekörper zu trennen und lösen sich besonders gut ab, wenn die Flächen vorher ein wenig geölt waren.

Man wägt 250 g Cement und 750 g trockenen, nach obiger Vorschrift hergestellten Normalsand ab und mischt beides in einer Schüssel gut durch-

einander. Hierauf bringt man 100 ccm reines süsses Wasser hinzu und arbeitet die ganze Masse fünf Minuten lang tüchtig durch. Man erhält auf diese Weise einen sehr steifen Mörtel, welcher sich in der Hand gerade noch ballen lässt. Mit diesem Mörtel werden die Formen unter Eindrücken auf einmal so hoch angefüllt, dass sie stark gewölbt voll werden. Man schlägt nun mittelst eines eisernen Spatels von 5 auf 8 cm Fläche, 35 cm Länge und einem Gewichte von etwa 250 g anfangs schwach und von der Seite her, dann immer stärker den überstehenden Mörtel in die Formen so lange ein, bis derselbe elastisch wird und an seiner Oberfläche sich Wasser zeigt. Ein bis zu diesem Moment fortgesetztes Einschlagen (von etwa einer Minute pro Form) ist unbedingt erforderlich. Ein nachträgliches Aufbringen und Einschlagen von Mörtel ist nicht statthaft, weil die Probekörper aus demselben Cement an verschiedenen Versuchsstellen gleiche Dichte erhalten sollen.

Man streicht nun das die Form Ueberragende mit einem Messer ab und glättet mit demselben die Oberfläche. Hierauf löst man die Form

Fig. 72. Fig. 73.



vorsichtig ab und setzt die Probekörper in einen mit Zink ausgeschlagenen Kasten, der mit einem Deckel zu bedecken ist, um ungleichmässiges Austrocknen bei verschiedenen Temperaturen zu verhindern. 24 Stunden nach der Anfertigung werden die Probekörper unter Wasser gebracht und hat man nur darauf zu achten, dass dieselben während der ganzen Erhärtungsdauer vom Wasser bedeckt bleiben. Die Temperatur des Wassers soll 15—18° sein und muss dasselbe bei der 28-Tagprobe alle 7 Tage erneuert werden. Man fertigt je 6 Probekörper an und nimmt das arithmetische Mittel aus den 4 höchsten der gewonnenen Bruchfestigkeitszahlen.

b) Maschinelle Anfertigung der Probekörper. Nachdem die mit dem Füllkasten versehene Form auf der Unterlagsplatte durch die beiden Stellschrauben festgeschraubt ist, werden für jede Probe 180 g des wie in a) hergestellten Mörtels in die Form gebracht und wird der eiserne Formkern eingesetzt. Man giebt nun mittelst des zur gleichartigen Anfertigung der Probekörper dienenden Schlagapparates von Dr. Böhme[1])

[1]) Der im Wesentlichen einen Schwanzhammer bildende Böhme'sche Schlagapparat, welcher nebst den zugehörigen Formen durch Vermittelung der Kgl.

mit dem Hammer von 2 kg 150 Schläge auf den Kern. Nach Entfernung des Füllkastens und des Kernes wird der Probekörper abgestrichen und geglättet, mit der Form von der Unterlagsplatte abgezogen und im Uebrigen wie unter a) behandelt.

Bei genauer Einhaltung der angegebenen Vorschriften liefern Handarbeit und maschinelle Anfertigung gut übereinstimmende Resultate. In streitigen Fällen soll jedoch nach den revidirten deutschen Normen die maschinelle Anfertigung die massgebende sein.

Will man eine 7-Tagprobe mit reinem Cement oder mit Sandmischung anstellen, so muss man zunächst das Verhältniss dieser „7-Tags-Festigkeit" in beiden Fällen zu der „28-Tags-Festigkeit" der Mischung von 1 Cement und 3 Sand ermitteln. Die 7-Tagprobe mit Sand wird einfach dadurch ausgeführt, dass man 6 Probekörper mehr anfertigt und diese nach 7 Tagen schon prüft. Die 7-Tagprobe mit reinem Cement[1]) macht man auf nicht absaugender Unterlage (Metall- oder Glasplatten) und nimmt auf 1000 Gew.-Thle. Cement 200 bis 275 Gew.-Thle. Wasser, je nach der Bindezeit des zu prüfenden Cementes. Man arbeitet die Masse gut durcheinander, füllt dieselbe in die Formen, welche von der Unterlage durch Blättchen Löschpapier getrennt sind, und rüttelt die Masse durch Schläge mit dem Spatel gegen die Form derartig zusammen, dass alle Luftblasen entfernt werden und ein zusammenhängender Körper ohne Hohlräume sich bildet. Man streicht hierauf den überschüssigen Mörtel ab und zieht die Form vorsichtig ab. Proben mit dem gleichen Cement müssen hinsichtlich des Wasserzusatzes sowie beim Gusse stets gleich behandelt werden, da jedes Moment, welches auf eine Vergrösserung oder Verringerung der Verdichtung der Masse einwirkt, auch sofort die Festigkeit verändert.

Hat man Puzzolane (Trass) auf Festigkeit zu prüfen[2]), so bereitet man sich eine Mischung aus 2 Gewichtstheilen Puzzolan (Trass), 1 Gewichtstheil Kalkhydratpulver, 3 Gewichtstheilen Normalsand (S. 703) und 1 Gewichtstheil Wasser. Stellen sich Bauverwaltungen die Puzzolane (den Trass) aus Tuffstein (Trassstein) selbst her, so ist das Gestein für die Probenahme so fein zu pulvern, dass 75 Proc. das 900 Maschensieb und 50 Proc. das 4900 Maschensieb mit den S. 703 angegebenen Drahtstärken

---

Prüfungsstation in Charlottenburg-Berlin bezogen werden kann, findet sich beschrieben und abgebildet in Schumann's mehrfach citirter Abhandlung in Dammer's „Lexikon der Verfälschungen" (**1887**, 977), sowie im 3. Bande dieses Werkes.

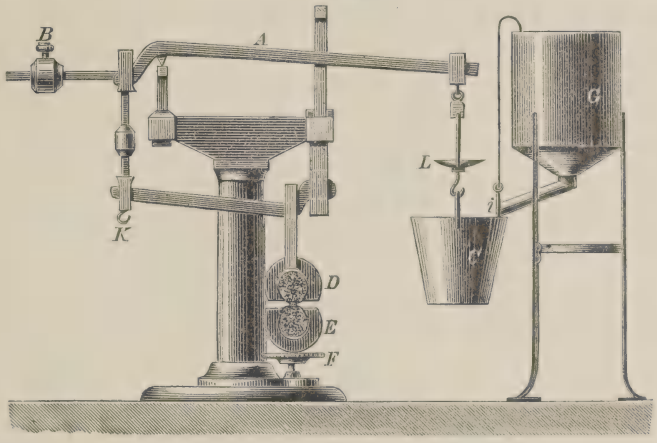
[1]) Michaelis in Post's chem.-techn. Analyse, 1. Aufl. II, 605.

[2]) Für die Prüfung der Puzzolanen bestehen bis jetzt nur gemachte Vorschläge, keine festen Normen, wie für Portlandcement und (beispielsweise in Oesterreich) für Romancement.

passiren. Im Uebrigen ist die Ausführung dieselbe wie bei dem Cement und sonstigen hydraulischen Mörteln. Die Beobachtung der Wärmeverhältnisse ist für alle Puzzolane-Mörtel von grösster Wichtigkeit; wenn irgend möglich, soll eine Temperatur von 15—18° C. für das Anmache- und Aufbewahrungswasser innegehalten werden. Zu den Puzzolane-Mörtelproben soll nur reinster Luftkalk (Marmorkalk) angewendet werden, da die Festigkeit in hohem Maasse von dem Kalk abhängig ist.

In den deutschen (ursprünglichen, noch nicht revidirten) Normen für einheitliche Lieferung und Prüfung von Portlandcement[1]) ist der Zugfestigkeitsapparat von Frühling, Michaelis & Cie.[2]) empfohlen worden und jetzt auch allgemein gebräuchlich. Durch Combination von zwei Hebeln hat dieser Apparat (Fig. 74) eine so einfache

Fig. 74.



Form erhalten, dass derselbe bei grosser Leistungsfähigkeit nicht mehr räumliche Ausdehnung und Gewicht hat, als die gewöhnlichen Tafelwagen auf den Verkaufstischen der Kaufleute.

Nachdem der Hebel *A* durch entsprechende Stellung der Kugel *B* so gestellt ist, dass die drei Schneiden desselben in einer Horizontalen liegen, eine Stellung, die durch eine Marke am Apparate bezeichnet ist, wird der kleine Eimer *C* an die unter der Schale *L* befindlichen Haken gehängt und der Cementprobekörper zwischen die Klauen *D* und *E* eingeschoben, wobei zu beachten ist, dass die vier gegeneinander gerichteten Endflächen der Klauen parallele Lage haben, damit keine unregelmässige Spannung

[1]) Notizbl. d. deutschen Ver. f. Fabrikation von Ziegeln etc. **1878,** 310; Feichtinger, Chem. Technologie der Mörtelmaterialien **1885,** 239.

[2]) Dingl. **224,** 487; Feichtinger, Chem. Technologie der Mörtelmaterialien, **1885,** 248.

des Probekörpers eintritt. Mittelst des Handrädchens F wird dann der Probekörper so weit angespannt, dass der Hebel A seine frühere Lage einnimmt. Hierauf wird der mit Schrot gefüllte Auslaufapparat G neben den Eimer C derart gestellt, dass die auslaufenden Schrote in denselben hineinrollen. Zu diesem Behufe hebt man den Schieber i am Auslaufapparate mittelst des Messingdrahtes so hoch, dass die Füllung ruhig, aber ohne Unterbrechung sich in den Eimer ergiesst[1]). Dabei hängt man den Draht mit der gezahnten Stelle an die unter dem Gefässrande oben angebrachte Schneide. In dem Augenblick, wo der Bruch des Probekörpers erfolgt, hemmt man pünktlich den Zulauf, indem man den oben umgebogenen Draht rasch in der Richtung nach aussen von der Schneide abdrückt. Das Gewicht des Eimers nebst darin enthaltenem Schrot bewirkte den Bruch der Probe. Dieses Gewicht bestimmt man einfach mittelst des Zugfestigkeitsapparats selbst, indem man den Eimer an den am kurzen Arme des zehntheiligen oberen Hebels wirkenden Haken K hängt und durch Aufsetzen von Gewichten auf die Schale L das Gleichgewicht herstellt.

Da die Wägung also mit einer Decimalwage geschieht, so ist, wenn die Anzahl der auf der Schale L befindlichen Gramme $= a$ ist, das Gewicht des Eimers nebst Schrot $= 10 \,.\, a$. Indem dieses letztere Gewicht den Bruch der Probe hervorbrachte, wirkte es an einem 50fachen Hebelarme, weil das Verhältniss der Arme des oberen Hebels 1 : 10, das untere 1 : 5 ist, so dass also die wirkliche Zugbelastung des Probekörpers $= 50 \,.\, 10 \,.\, a$ beim Bruche betrug, oder da der Querschnitt der Probe an der Bruchstelle 5 qcm beträgt $= \frac{50 \,.\, 10 \,.\, a}{5} = 100 \,.\, a$ pro qcm in Grammen oder $\frac{1}{10}$ a pro qcm in Kilogrammen. Ständen beispielsweise auf der Schale 165 g, so wäre das Bruchgewicht 16,5 kg pro Quadratcentimeter.

Schumann[2]) betont, dass es von ganz besonderem Werthe sein würde, wenn da, wo dies zu ermöglichen ist, die Festigkeitsproben an zu diesem Zwecke vorräthig angefertigten Probekörpern auf längere Zeit ausgedehnt würden, um das Verhalten verschiedener Cemente auch bei längerer Erhärtungsdauer kennen zu lernen.

Auf die Versuche von Dyckerhoff[3]) über die Wirkung der Magnesia auf die Zugfestigkeit sei hier nur verwiesen.

---

[1]) Es sei hier darauf hingewiesen, dass die (S. 727 mitgetheilten) österreichischen Normen für Prüfung von Romancement mit Hinblick auf den Einfluss der Dauer der Belastung bei der Zugprobe auf das Resultat vorschreiben, dass bei der Prüfung auf Zugfestigkeit die Zunahme der Belastung während des Versuches 100 g in 1 Secunde betragen soll (vgl. S. 732).

[2]) Dammer's „Lexikon der Verfälschungen" S. 975.

[3]) Dingl. **281**, 165.

2. Die Ermittelung der Druckfestigkeit ist, wie schon S. 716 betont, die maassgebende, in streitigen Fällen stets den Ausschlag gebende, wenn auch wegen der grösseren Kostspieligkeit der Apparate und der geringeren Einfachheit des Prüfungsverfahrens bei der regelrechten technischen Betriebscontrole der Fabriken weniger häufig angewendete Qualitätsbestimmung des Cementes[1]). Hier ist maschinelle Anfertigung der Probekörper zur Erzielung übereinstimmender Resultate an verschiedenen Versuchsstellen unbedingt erforderlich.

Man wägt 400 g Portlandcement und 1200 g trockenen Normalsand (S. 703) ab, mischt beides in einer Schüssel gut durcheinander, bringt 160 ccm = 160 g Wasser hinzu und arbeitet den Mörtel fünf Minuten lang tüchtig durch. Von diesem Mörtel füllt man 860 g in die mit Füllkasten versehene und auf die Unterlagsplatte aufgeschraubte Würfelform. Man setzt den eisernen Kern in die Form ein und giebt auf denselben mittelst des Schlagapparates von Böhme (S. 719 Nota 1) mit dem Hammer von 2 kg 150 Schläge. Nach Entfernung des Füllkastens und des Kernes wird der Probekörper abgestrichen und geglättet, mit der Form von der Unterlagsplatte abgezogen und im Uebrigen behandelt wie unter a).

Böhme[2]) fand zwar bei den Zugproben keine Festigkeitsdifferenz zwischen den sofort von der Form befreiten Körpern und solchen, die erst 24 Stunden nach dem Einschlagen von der Form befreit wurden, gleichviel ob langsam oder schneller bindender Cement vorlag. Auch bei den Würfeln für Druckversuche fand er eine befriedigende Uebereinstimmung bei Raschbindern. Bei Langsambindern dagegen gaben diejenigen Körper eine etwas geringere Festigkeit der Normenproben, welche unmittelbar nach vollendeter Schlagarbeit von der Form befreit wurden.

In Anbetracht dieser geringen Schwankungen und mit Rücksicht auf die grosse Sicherheit für die Erlangung gleichmässiger Probekörper von auch nicht ganz geübter Hand erscheint es rathsam, die Würfelproben für Druckversuche mit Normenmörteln erst 20 bis 24 Stunden nach dem Einschlagen von der Form zu befreien, wie es auch in der Prüfungsstation geschieht. Zu bemerken ist noch, dass der eingeschlagene Würfel nach erfolgtem Abschneiden und Glätten natürlich von der kastenförmigen Unterlagsplatte entfernt und nur in seiner aus den bekannten ⌊-Winkeln bestehenden eisernen Form die ersten 20 bis 24 Stunden verbleibt.

Die Druckproben werden nach den „Conferenzbeschlüssen“ an Würfeln

[1]) Aus Versuchen von Tetmajer und Frühling geht hervor, dass die Zugprobe für die Beurtheilung verschiedenartiger Cemente werthlos ist, indem hierbei viele Romancemente, sobald es sich um die Sandprobe handelt, oft die besten Portlandcemente in den Schatten stellen.

[2]) Aus den Verhandl. des Ver. deutsch. Cement-Fabrikanten mitgeth. in Z. angew. Ch. **1889**, 372.

mit 50 qcm Querschnittsfläche vorgenommen. Zur Anstellung derselben bedient man sich entweder der hydraulischen Pressen von Werder[1]), Michaelis[2]), oder Brinck und Hübner in Mannheim[3]) oder der Druckhebelpresse von Hugo Schickert, Nachfolger, Dresden[4]). Die beiden letztgenannten Pressen sind im 3. Bande dieses Werkes abgebildet und beschrieben.

Aber auch bei der Prüfung der hydraulischen Mörtel durch die Druckprobe darf man nie vergessen, dass die erhaltenen Zahlen keinen völlig absoluten Werth haben, dass sie vielmehr nur ein Urtheil über den relativen Gebrauchswerth der Cemente gestatten und dass sich also die gefundenen Druckfestigkeitszahlen (und natürlich noch viel weniger die Zugfestigkeitszahlen) direct auf die Praxis übertragen lassen.

Es sei hier noch bemerkt, dass in Preussen zur Entscheidung von Streitigkeiten zwischen den Kgl. Baubehörden und den Cementfabrikanten die Kgl. Prüfungsstation für Baumaterialien zu Berlin-Charlottenburg als technisch entscheidende Instanz maassgebend ist. Die von dieser Station in streitigen Fällen vorgenommene Prüfung der Cemente erstreckt sich auf das cubische Gewicht des Cementes und des Normalsandes, auf das Wasserquantum in Procenten, welches der Cement zum Anmachen bedarf, auf die Temperaturerhöhung beim Anmachen des reinen Cementes mit Wasser von gleicher Temperatur, wie der trockene Cement sie hat, auf die Abbindezeit des reinen Cementes unter Angabe der Temperatur bezw. des Wassers und der Luft, sowie der Feuchtigkeit der Luft, auf Feinheit der Mahlung und auf Volumbeständigkeit. Hierzu kommen dann noch — je nach Wunsch der streitigen Parteien — die 7- oder 28-Tagproben auf Zug- oder Druckfestigkeit.

Entsprechend diesen im Vorstehenden wiedergegebenen, durch Circularerlass des Ministers für öffentliche Arbeiten vom 28. Juli 1887 eingesetzten Normen für einheitliche Lieferung und Prüfung von Portlandcement hat Böhme[5]), der Vorsteher der oben genannten Kgl. Prüfungsstation für Baumaterialien, aus fast allen grösseren deutschen Fabriken eine grosse Reihe von Cementen untersuchen lassen. Die Versuchsresultate, welche in nachfolgender Tabelle zusammengestellt sind, geben ein überaus anschauliches Bild von dem gegenwärtigen Stande der deutschen Cementindustrie.

---

[1]) Kronauer's Zeichnungen v. Maschinen etc. IV. Bd., 7. u. 8. Lfg.

[2]) Notizbl. d. deutsch. Ver. f. Fabrik. v. Ziegeln, **1875**, 86.

[3]) Feichtinger, Chem. Technologie d. Mörtelmaterialien **1885,** 274.

[4]) Feichtinger, (l. c.) D. R. P. 18790 v. 22. Jan. 1882; Wagner's Jahresber. **1882,** 655.

[5]) „Mittheilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten zu Berlin", Springer's Verlag **1890,** I S. 22; Dingl. **1891, 280,** 210.

Betriebsjahr	Anzahl der auf 28 Tagesfestigkeit geprüften Cemente	Bezüglich Zugfestigkeit / Druckfestigkeit: Cemente unter 16		zwischen 16 u. 20		über 20		unter 160		zwischen 160—200		über 200		Anzahl der auf Mahlung geprüften Cemente	Bezüglich 900 Maschensieb: Cemente mit über 20		zwischen 20 u. 10		unter 10	
		Kilogramm pro Quadratcentimeter.													Procent Rückständen.					
		Anzahl	Proc.	Anzahl	Proc.	Anzahl	Proc.	Anzahl	Proc.	Anzahl	Proc.	Anzahl	Proc.		Anzahl	Proc.	Anzahl	Proc.	Anzahl	Proc.
1887/88	103[1]	29	28·16	32	33·01	42	40·78	30	56·60	13	24·55	10	18·87	105	3	2·86	13	12·38	89	84·76
1888/89	137[2]	31	22·63	59	43·07	47	34·31	50	41·32	38	31·41	33	27·27	147	1[3]	9·68	3	2·04	143	97·28

Gegen 1887/88 ist in den beiden letzten Jahren der Versuche 1888/89 die Anzahl der Cemente, welche der Druckfestigkeit nicht genügten, d. h. weniger als 160 k auf 1 qcm hatten, von 56,6 Proc. auf 41,3 Proc. zurückgegangen; dabei sind die den Vorschriften der Druckfestigkeit genügenden Cemente von 1887/88 zu 1888/89 hinsichtlich der Druckfestigkeit a) zwischen 160 und 200 kg von 24,5 Proc. auf 31,4 Proc. und b) über 200 kg auf 1 qcm von 18,8 Proc. auf 27,27 Proc. gestiegen — insgesammt aber von 43,3 Proc. auf 58,7 Proc.

Was die Zugfestigkeit betrifft, so geht aus der Tabelle hervor, dass die Cemente mit weniger als 10 kg Zugfestigkeit und bis zu 15 kg nie in grosser Anzahl gewesen sind.

Ein analoges Ergebniss zeigt die Feinheit der Mahlung; die Cemente mit mehr als 20 Proc. Rückstand sind immer nur vereinzelt, diejenigen mit 10 bis 20 Proc. Rückstand sind seit 1886 in entschiedenem Rückgange und die Cemente unter 10 Proc. Siebrückstand in den letzten beiden genannten Jahren im Steigen begriffen.

Das eingerüttelte und eingelaufene Litergewicht des zu diesen Versuchen von Böhme benutzten Normalsandes wurde bereits S. 703 mitgetheilt.

ζ) Sonstige Prüfungen des Cementes. Schumann[4]) betont mit Recht, dass es wünschenswerth sei, wenn auch für die so wichtigen Eigenschaften der Energie der Erhärtung (der Erhärtungsfähigkeit in den ersten Tagen), des Widerstandes gegen Abnutzung, der Kittfestigkeit (Adhäsion), der Wasserdichtigkeit, der Frostbeständigkeit und der Haltbarkeit bei längerem Lagern allgemein anerkannte und befolgte Normen aufgestellt würden.

---

[1]) Die 103 Cemente enthalten 53 auf Zug und Druck geprüfte Cemente.

[2]) Die 137 Cemente enthalten 121 auf Zug und Druck geprüfte Cemente.

[3]) 1 Puzzolancement.

[4]) Dammer's „Lexikon der Verfälschungen" S. 982.

Von diesen Prüfungen[1]) seien hier kurz die folgenden besprochen:

1. Der Widerstand gegen Abnutzung. Ein Probestück von bestimmten Dimensionen wird vor und nach dem Versuche gewogen. Letzterer besteht darin, dass man die Probestücke auf einer mit Schmirgelstaub bestreuten rotirenden Metallscheibe, welche man eine bestimmte Anzahl von Umdrehungen machen lässt, schleifen lässt.

2. Kittfestigkeit (Adhäsion). Zwei Ziegelsteine werden kreuzweise auf einander gekittet. Bei Eintritt des Prüfungstermines wird das Ziegelkreuz aufrecht gestellt, der horizontale Stein an beiden Seiten unterstützt und der frei hängende Stein durch directe Belastung abgedrückt. Die Adhäsionsfestigkeit ist wesentlich von dem höheren oder geringeren Procentsatz feinsten Mehles im Cement abhängig.

In jüngster Zeit ist die Untersuchungsmethode auf Kittfestigkeit in der Weise abgeändert worden, dass ein an zwei starken Glasplatten haftender Probekörper mittelst dieser Platten in die Klauen des Zugfestigkeitshebelapparates (Fig. 74 auf S. 721) eingespannt und durch Belastung des Schroteimers abgetrennt wird.

3. Die Wasserdichtigkeit (resp. Wasserdurchlässigkeit) wird ermittelt an Platten von 1,5 cm Dicke und 25 qcm Fläche. Nach erfolgter Erhärtung in Wasser, resp. Luft werden die Platten dem Druck einer ständigen Wassersäule von 5 m Höhe ausgesetzt. Guter reiner Portlandcement ist bereits nach 24stündiger Erhärtung unter Wasser vollständig wasserundurchlässig.

Hyde und Smith[2]) verwenden zur Prüfung auf Wasserdurchlässigkeit von Cement und Cementmörteln folgende Vorrichtung: In eine mit 4 T-Stücken versehene Röhre wird Wasser unter beliebigem (z. B. von 75 auf 200 Pfund für den engl. Quadratzoll gesteigertem) Druck eingepresst. In die T-Stücke werden 150 mm lange und 75 mm weite Cylinder, welche die Probestücke mit besonders sorgfältiger Gummidichtung enthalten, eingeschraubt. Unter jeden Cylinder wird ein Becherglas mit Gummibändern befestigt zur Aufnahme des abfliessenden Wassers.

Die Verfasser prüften sowohl reinen Cement, als Mörtelproben (1 : 2 und 1 : 1 Sand) nach 7 und 28 Tagen und bestätigen die Wasserundurchlässigkeit aller besseren Sorten reiner (mit Sand unvermischter) Cemente sowohl nach 7 als nach 28 Tagen Erhärtung. Die weniger guten Sorten liessen auch sehr wenig Wasser hindurch; der schlechteste Cement nach 7tägiger Erhärtung und bei einem Drucke von 13 At. etwa 40 g in 24 Stunden. Die Mörtelproben hingegen sind alle durchlässig. (Gefunden

[1]) Heintzel in Post's „Chem.-techn. Analyse", 2. Aufl., II. Bd., 1. Lfg., S. 24.

[2]) Journ. of the Frankl. Inst. **1889,** 220; Dingl. **1891, 281,** 139.

von 8,7 bis 140 Unzen für den Quadratzoll und Stunde für einen Druck von 200 Pfund für den Quadratzoll.)

Grössere Oberflächen lassen gewöhnlich verhältnissmässig mehr Wasser durch, weil sie meist von Rissen und Sprüngen durchsetzt sind.

Anhang.

I. Die Prüfung des Romancementes nach den österreichischen Normen.

a) Die chemische Analyse der (in Oesterreich „Cementkalke" genannten) Romancemente wird genau so wie diejenige von Portlandcement (S. 695 u. 696) ausgeführt. In der chemischen Zusammensetzung unterscheiden sich die ersteren von den letzteren namentlich hinsichtlich des in Salzsäure unlöslichen Theiles und des Kalkgehaltes. Gemäss seiner Darstellungsweise (Brand unterhalb der Sintergrenze) hat der Romancement einen viel beträchtlicheren in Salzsäure unlöslichen Rückstand (8,10 ja bis 18 Proc.) als der Portlandcement ($^1/_3$—$1^1/_2$ Proc.). Auch das specifische Gewicht ist (ebenfalls in Folge des schwächeren Brandes) ein geringeres und beträgt etwa zwischen 2,55 und 3,10. Der Kalkgehalt des Romancementes variirt etwa zwischen 45 und 55 Proc., während er bei Portlandcement sich etwa zwischen 58 bis 68 Proc. bewegen kann. Die Romancemente binden desshalb (vgl. S. 689) weit rascher ab als Portlandcemente und sind vorzüglich zu Bauten unter Wasser oder bei Wasserandrang geeignet.

Die Romancemente ziehen sehr rasch Kohlensäure und Wasser aus der Luft an und müssen desshalb besonders sorgfältig aufbewahrt und möglichst rasch verarbeitet werden. Zur Herstellung von reinem Romancementmörtel (ohne Sandzusatz) verwendet man für steifen Mörtel 30 bis 35 Volum- oder 40 bis 43 Gewichtsprocente, für flüssigen Mörtel 55 bis 60 Volum- oder 68 bis 75 Gewichtsprocente Wasser. Die Sandmischungen enthalten auf 1 Th. Romancement 1 bis 3 Th. Sand.

b) Die mechanischen Prüfungen. In der Schweiz und in Oesterreich werden die Romancemente viel häufiger als bei uns verwendet und existiren desshalb auch bereits in beiden genannten Ländern feste Prüfungsnormen für dieses hydraulische Bindemittel, die Deutschland und andere Länder vorläufig nicht besitzen.

Wir gaben desshalb im Folgenden auszüglich das Wesentliche der österreichischen Normen[1]), von denen wir schon früher besprochen haben:

---

[1]) Festgesetzt vom Cement-Comité des österr. Ingenieur- und Architekten-Vereines und berathen und genehmigt von diesem Vereine in der Vers. vom

Feinheit der Mahlung (S. 703), Qualität des Normalsandes (S. 703), Prüfung auf Abbindeverhältnisse (einschliesslich der Definition von langsam und rasch bindendem Romancement (S. 709). Es bleibt uns desshalb hier noch übrig, die Prüfungen des Romancementes auf Volumenbeständigkeit und Zug- und Druckfestigkeit zu besprechen. Hierbei wurden Prüfungsdetails, die ähnlich oder identisch mit den entsprechenden Prüfungen des Portlandcementes sind, von uns, soweit dies ohne Schaden für die Deutlichkeit geschehen konnte, möglichst fortgelassen.

1. Volumenbeständigkeit. Romancement soll sowohl an der Luft, als auch unter Wasser volumenbeständig sein.

Manche Romancemente erleiden nach dem Abbinden eine Volumenvergrösserung, welche unter allmählicher Lockerung des zuerst gewonnenen Zusammenhanges eine Zerklüftung der Cementmasse herbeiführt und häufig mit deren gänzlichem Zerfall endigt.

Die Prüfung eines Romancementes auf Volumenbeständigkeit an der Luft und unter Wasser geschieht durch Beobachtung von Kuchen aus reinem Cement (Kuchenprobe). Zu diesem Zwecke wird der reine Romancement mit Wasser zu einem Brei angerührt und auf ebenen Glasplatten zu Kuchen ausgegossen, welche etwa 10 cm im Durchmesser haben, in der Mitte etwa 1 cm dick sind und gegen die Ränder hin dünn auslaufen. Der Wasserzusatz ist hierbei um etwa 1 Proc. des Cementgewichtes grösser zu nehmnen, als für die Normalconsistenz bei den Abbindeproben ermittelt wurde, damit der Brei leichter zu Kuchen auslaufe.

Die so erhaltenen Kuchen werden, um die Entstehung von Schwindrissen zu vermeiden, an einem vor Zugluft und Einwirkung der Sonnenstrahlen geschützten Orte, am besten in einem feucht gehaltenen Kasten, aufbewahrt. Nach 24 Stunden, jedenfalls aber erst nach erfolgtem Abbinden, wird eine Serie der so aufbewahrten Kuchen sammt den Glasplatten, ebenfalls vor Zugluft und Einwirkung von Sonnenstrahlen geschützt, an die Aussenluft und eine zweite Serie unter Wasser gelegt und daselbst durch mindestens 27 Tage belassen.

Zeigen sich während dieser Zeit an den Kuchen Verkrümmungen der gegen die Ränder hin sich erweiternde Kantenrisse von mehr oder weniger radialer Richtung, so deutet dies unzweifelhaft auf Treiben des Romancementes hin. Bleiben die Kuchen jedoch unverändert, so ist der Romancement als volumenbeständig anzusehen.

2. Zug- und Druckfestigkeit. In Normalmörtelmischung (3 Gew.-Th. Sand auf 1 Gew.-Th. Romancement) sollen gute Romancemente nach

---

12. April 1890; mitgetheilt u. A. in Dingl. **1891, 281,** 90. (Die alten österreichischen Normen für Romancement sind in Dammer's „Lexikon der Verfälschungen", **1885,** 980 von Schumann besprochen).

28 Tagen Erhärtung (die ersten 24 Stunden an der Luft, die folgenden 27 Tage unter Wasser) und nach 7 Tagen Erhärtung (die ersten 24 Stunden an der Luft, die folgenden 6 Tage unter Wasser) die nachstehenden Minimalfestigkeiten erreichen:

Kategorie	Erhärtungsdauer	Minimal-Druck-Festigkeit für 1 qcm	Minimal-Zug-Festigkeit für 1 qcm
Langsam und mittel bindende Romancemente .	nach 28 Tagen	80 kg	10 kg
	- 7 -	— -	5 -
Rasch bindende Romancemente	- 28 -	60 -	8 -
	- 7 -	— -	4 -

Das Mittel aus den vier besten Resultaten von sechs geprüften Körpern hat als die mittlere Festigkeit in der betreffenden Altersklasse zu gelten.

Den Versuchsergebnissen der Festigkeitsproben ist das jeweilige Gewicht des Romancementes und des Normalsandes für 1 l im lose eingesiebten (nicht eingerüttelten) Zustande beizufügen, zu welchem Zwecke Cement und Sand in ein 1 l fassendes cylindrisches Blechgefäss von 10 cm Höhe eingesiebt werden. Hierbei ist das Sieb von 64 Maschen auf 1 qcm und 0,40 mm Drahtstärke zu verwenden und dasselbe während des Siebens in einer Entfernung von etwa 15 cm über dem oberen Rande des Litergefässes zu halten.

Wir wenden uns nun zu den Normenbestimmungen hinsichtlich der Erzeugung der Probekörper nebst deren weiterer Behandlung.

a) Allgemeine Bemerkungen. Die Probekörper für die Druckfestigkeit sind stets auf maschinellem Wege zu erzeugen; die Probekörper für die Zugfestigkeit können maschinell oder von Hand angefertigt werden. Den Versuchsergebnissen der Festigkeitsproben ist beizufügen, ob die Probekörper durch maschinelle oder durch Handarbeit angefertigt worden sind. In Streitfällen ist jedoch stets das Ergebniss der maschinellen Arbeit entscheidend.

Für jede Festigkeitsprobe sind für die Altersklasse sechs Probekörper herzustellen.

Die vorerst trocken durcheinander gemengte Mischung von Romancement und Sand ist mit der weiter unten vorgeschriebenen bezw. ermittelten Menge Wasser, und zwar von dem Moment der Wasserzugabe, bei rasch bindenden Cementen durch 1 Minute, bei mittel oder langsam bindenden Cementen durch 3 Minuten tüchtig durchzuarbeiten und sofort auf einmal in die gehörig gereinigten und mit Wasser benetzten Formen zu füllen; ein nachträgliches Aufbringen von Mörtel ist zu vermeiden.

Die Herstellung der Probekörper muss unter allen Umständen vollendet sein, bevor der Erhärtungsbeginn des Romancementes eingetreten ist, es ist daher namentlich bei Raschbindern in dieser Richtung besondere Vorsicht und Sorgfalt geboten.

Die Verschlussvorrichtung der Formen für die Zugprobekörper muss dem bei der Erzeugung dieser Körper entstehenden Drucke genügend Widerstand leisten, da sonst durch Nachlassen dieses Verschlusses der Zerreissungsquerschnitt vergrössert, und unrichtige Festigkeitsresultate sich ergeben würden; ein durch Federkraft erzeugter Verschluss der beiden Theile der Formen ist aus diesem Grunde unzulässig.

b) Herstellung der Probekörper durch maschinelle Arbeit. Um Ergebnisse zu erhalten, welche einen Vergleich der Zug- zur Druckfestigkeit zulassen, ist es nothwendig, dass die Probekörper für beide Festigkeiten in derselben Consistenz und mit derselben Dichte angefertigt werden, was einerseits durch im Verhältniss zur Trockensubstanz gleichen Wasserzusatz, andererseits durch eine bei der Comprimirung des Mörtels angewendete gleiche Arbeit für die Volumeneinheit der Trockensubstanz erreicht wird.

Zur Ermittelung des richtigen Wasserzusatzes werden 750 g gut gemengter, trockener Normalmörtelmischung mit einer vorläufig angenommenen Wassermenge gleichmässig angefeuchtet und bei Raschbindern 1 Minute, bei Mittel- und Langsambindern 3 Minuten lang durchgearbeitet.

Der so gewonnene Mörtel wird auf einmal in die Form des zur Herstellung der Druckprobekörper dienenden Rammapparates gefüllt und durch 150 Schläge eines 3 kg schweren Fallgewichtes oder Hammers aus einer Höhe von 0,50 m comprimirt. Zeigt der Mörtel nach dem Schlage eine mässige Absonderung von Wasser an seiner Oberfläche, so gilt dies als Zeichen, dass die Wassermenge correct gewählt worden ist. Anderenfalls ist der Versuch mit einer jedesmal geänderten Wassermenge so lange zu wiederholen, bis bei dem letzten Schlage die Wasserabsonderung beginnt.

Die derart ermittelte procentuelle Wassermenge giebt die Normalmörtelconsistenz, mit welcher alle Probekörper anzufertigen sind.

Die Arbeit, welche bei der Erzeugung der Probekörper zu leisten ist, wird mit 0,3 mkg für 1 g Trockensubstanz festgesetzt.

Bei maschineller Herstellung sind die Probekörper einzeln anzufertigen und es werden für jeden Probekörper der Druckfestigkeit 750 g, für jeden Probekörper der Zugfestigkeit 200 g trockener Normalmischung mit der auf obige Weise ermittelten procentuellen Wassermenge angerührt.

Der so erhaltene Normalmörtel wird auf einmal in die mit einem Füllkasten versehene Form gefüllt und mittelst eines genau in die Form passenden Kernes bei den Druckprobekörpern durch 150 Schläge eines aus einer Höhe von 0,50 m fallenden, 3 kg schweren Rammklotzes oder

Hammers, bei den Zugprobekörpern jedoch durch 120 Schläge eines 0,25 m hoch herabfallenden, 2 kg schweren Rammklotzes comprimirt. Unmittelbar nach dem letzten Schlage entfernt man den Kern und den Aufsatz des Formkastens, streicht das überschüssige, die Form überragende Material mit einem Messer ab, glättet die Oberfläche und nimmt den Probekörper aus der Form, sobald der Mörtel vollständig abgebunden hat.

Die zur Comprimirung der Probekörper dienenden Apparate sollen auf solider, nicht federnder Unterlage, am besten auf Mauerwerk ruhen.

Bei genauer Einhaltung obiger Vorschriften und namentlich der auf die Trockensubstanz bezogenen gleichen Arbeit wird sowohl für die Zug- als Druckkörper eine annähernd gleiche Dichte erzielt.

Um diese wichtige Bedingung zu controliren und um einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der richtigen Herstellung von durch Handarbeit erzeugten Probekörpern zu bieten, ist die Dichte der Probekörper sofort nach ihrer Herstellung zu erheben und deren Durchschnittsziffer sowohl bezüglich der Druckprobekörper, als auch der Zugprobekörper den Versuchsergebnissen beizufügen.

c) Herstellung von Zugprobekörpern durch Handarbeit. Bei mittel und langsam bindenden Romancementen[1]) sind drei Probekörper gleichzeitig, bei rasch bindenden jedoch ist jeder Probekörper separat herzustellen.

Für je drei Stück gleichzeitig anzufertigender Probekörper werden 150 g Romancement mit 450 g Normalsand in einer Schüssel gut durcheinander gemengt und sodann mit reinem Wasser angerührt. Die Wassermenge soll so gewählt werden, dass der Mörtel das Aussehen von frisch gegrabener Gartenerde hat. Mit dem so erhaltenen Mörtel werden drei auf einer Metall- oder auf starker Glasplatte liegende Formen auf einmal so hoch gefüllt, dass sie stark gewölbt voll werden. Man schlägt nun mittelst eines eisernen, 35 cm langen Spatels, dessen Schlagfläche 5 cm breit, 8 cm lang und 0,5 cm dick ist und dessen Gesammtgewicht 350 g beträgt, den überstehenden Mörtel anfangs schwach und von der Seite her, dann immer stärker so lange in die Formen an, bis er an seiner Oberfläche Feuchtigkeit ausschwitzt.

Ein bis zu diesem Zeitpunkte fortgesetztes Einschlagen, das etwa eine Minute dauert, ist unbedingt erforderlich. Man streicht nun den die Formen überragenden Mörtel mit einem Messer ab und glättet mit demselben die Oberfläche. Nach vollendetem Abbinden des Mörtels werden die Formen vorsichtig von den Probekörpern abgelöst.

d) Anfertigung der Probekörper aus reinem Romancement. Zugprobekörper aus reinem Romancement können entweder maschinell,

---

[1]) Die Definition der rasch, mittel und langsam bindenden Romancemente nach den österreichischen Normen wurde bereits S. 709 wiedergegeben.

mit Handarbeit oder in gussgerechter Consistenz hergestellt werden. Die Herstellung der Druckprobekörper dagegen darf nur mit maschineller Arbeit erfolgen.

Bei Herstellung der Zug- und Druckprobekörper mit maschineller Arbeit wird ganz so verfahren, wie bei der Herstellung der Probekörper in normaler Mörtelmischung. Der erforderliche, jedesmal zu ermittelnde Wasserzusatz wird hier ebenso bestimmt, wie dort angegeben. Die Herstellung von Zugprobekörpern mittelst Handarbeit geschieht unter Beobachtung der Vorschriften für die Herstellung der Zugprobekörper in normaler Mörtelconsistenz. Die Herstellung der Zugprobekörper in gussgerechter Consistenz geschieht in folgender Weise:

Man fettet drei Formen auf der Innenseite etwas ein und setzt dieselben auf eine Metall- oder Glasplatte. Sodann mischt man 600 g Romancement mit jener Wassermenge, die für die Herstellung einer gussgerechten Consistenz erforderlich ist, was durch Zugabe von 1 Proc. Wasser über die zur Normalconsistenz nöthige Wassermenge erreicht wird, rührt die Masse unter entsprechender Rücksichtnahme auf den Erhärtungsbeginn 1 bis zu 3 Minuten gut durch, füllt die Formen voll und streicht dieselben mit einem Messer sauber ab. Die Formen dürfen erst abgelöst werden, wenn der Romancement genügend erhärtet ist.

e) Weitere Behandlung der nach b, c und d hergestellten Probekörper. Nach der Anfertigung sind die Probekörper die ersten 24 Stunden an der Luft, und zwar, um sie vor ungleichmässiger Austrocknung zu schützen, in einem geschlossenen, feucht gehaltenen Raume, die übrige Zeit aber bis unmittelbar vor Abführung der Proben unter Wasser aufzubewahren. Das Wasser, in welchem dieselben erhärten, ist in den ersten vier Wochen alle acht Tage zu erneuern, und ist darauf zu achten, dass die Probekörper immer von Wasser bedeckt sind. Bei Proben, welche über diese Zeit hinaus aufbewahrt werden, genügt es, dass durch Verdunstung verlorengegangene Wasser von Zeit zu Zeit durch frisches Wasser zu ersetzen, so dass die Proben immer vollständig unter der Wasseroberfläche bleiben.

Die Probekörper sind sofort nach der Entnahme aus dem Wasser zu prüfen. Für jede Altersklasse sind sowohl die Druck- als die Zugfestigkeit stets an je sechs Probekörpern zu bestimmen. Da die Dauer der Belastung bei der Zugprobe von Einfluss auf das Resultat ist, so soll — wie schon S. 722 Nota 1 erwähnt wurde — bei der Prüfung auf Zugfestigkeit die Zunahme der Belastung während des Versuches 100 g in 1 Secunde betragen.

Bei dem Einspannen der Probekörper ist darauf zu achten, dass der Zug genau in einer zur Bruchfläche senkrechten Richtung stattfinde. Bei der Prüfung auf Druckfestigkeit soll, um einheitliche Resultate zu erzielen, der

Druck stets auf zwei Seitenflächen der Würfel (im Sinne der Erzeugung) aus geübt werden, nicht aber auf die Bodenfläche und die bearbeitete obere Fläche.

In Streitfällen über die Handhabung dieser österreichischen Prüfungsbestimmungen ist das in der Prüfungsanstalt für hydraulische Bindemittel der Stadt Wien angewendete Verfahren maassgebend.

II. Vergleichende Festigkeitsprüfungen von Portland-, Roman- und Schlackencement.

Obwohl anzunehmen war, dass die Festigkeitsprüfungen von Portland-, Roman- und Schlackencement je nach Raumtheil- oder Gewichtsmischungen mit Sand, als auch im reinen Zustande, in Folge der verschiedenen Volumgewichte der drei Cementarten nicht direct mit einander vergleichbare Resultate liefern würden, so bedurfte die Entscheidung dieser Frage doch der experimentellen Bestätigung, welche von der Königl. Prüfungsstation für Baumaterialien in Berlin (Prof. Dr. Böhme) definitiv gegeben wurde. In Folge eines an das preussische Ministerium der öffentlichen Arbeiten gerichteten Antrages des Vereines deutscher Portlandcement-Fabrikanten wurde die Königl. Prüfungsstation beauftragt, eine Reihe vergleichender Untersuchungen von Portland-, Roman- und Schlackencement auszuführen, um festzustellen, ob die Untersuchungen nach den preussischen Normen für einheitliche Lieferung und Prüfung von Portlandcement vom 28. Juli 1887 auch zur Vergleichung von Portlandcement mit anderen Cementen geeignet seien oder nicht. Die Resultate dieser Untersuchungen[1]) sind folgende.

Je drei Proben von Portland-, Roman- und Schlackencement, theils der Königl. Prüfungsstation, theils aus dem Handel entnommen, wurden auf allgemeine Eigenschaften, Siebfeinheit, Abnutzbarkeit (S. 726) und Zug- und Druckfestigkeit bei verschiedener Erhärtungsart, Erhärtungszeit und verschiedenem Sandzusatz geprüft. Das Litergewicht war im Durchschnitt:

	eingerüttelt	eingelaufen
bei Portlandcement	1,947 kg	1,307 kg
- Romancement	1,269 -	0,823 -
- Schlackencement	1,429 -	0,963 -

Bei der üblichen Mischung von Cement mit Sand (1 : 3) ergiebt sich demnach:

1 Raumtheil Schlackencement	$= 1 \times 0{,}963 = 0{,}963$ kg
3 Raumtheile Normalsand	$= 3 \times 1{,}410 = 4{,}230$ -
Die Masse beträgt also	$= 5{,}193$ kg.

[1]) Mittheilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten (Berlin 1890, Heft V. Verlag von J. Springer); Cbl. der Bauverwaltung **1890,** 539; Dr. A. Busch „Mittheilungen aus der Cementtechnik", Dingl. **1891, 282,** 116.

Das Mischungsverhältniss auf Gewichtstheile bezogen ist also

0,963 : 4,230 oder 1 : 4,392.

1 Raumtheil Portlandcement = 1 × 1,307 = 1,307 kg
3 Raumtheile Normalsand = 3 × 1,410 = 4,230 -

Das Gewicht der Masse ist also = 5,537 kg.

In Gewichtstheilen ergiebt sich demnach das Verhältniss 1,307 : 4,230 oder 1 : 3,236.

Zu ähnlichen Ergebnissen führt auch die umgekehrte Rechnung, wenn man die nach Gewichtstheilen festgesetzten Mischungen 1 : 3 unter Berücksichtigung der angeführten Litergewichte in Raumtheile umrechnet.

Aus nachstehender Tabelle geht hervor, dass, wenn man Mischungen von Cementen mit Sand nach Gewichtstheilen und zweitens nach Raumtheilen herstellt, bei Puzzolancementen die Zugfestigkeitsabnahme bei Raumtheilmischungen durchschnittlich ca. 40 Proc. der Festigkeit bei Gewichtstheilmischungen gegenüber beträgt; die Druckfestigkeit nimmt bei Raumtheilmischungen bis etwa 50 Proc. im Durchschnitt ab.

			Zug kg pro qcm	Druck
Puzzolan-Cement	I	Gew.-Thl.	18·65	131·0
		Vol.-Thl.	11·25	66·1
Puzzolan-Cement	II	Gew.-Thl.	22·90	257·4
		Vol.-Thl.	15·65	161·7
Puzzolan-Cement	III	Gew.-Thl.	21·00	184·0
		Vol.-Thl.	12·90	82·2
Portland-Cement	IV	Gew.-Thl.	20·90	200·3
		Vol.-Thl.	19·20	183·0
Portland-Cement	V	Gew.-Thl.	19·90	188·8
		Vol.-Thl.	17·05	151·6
Portland-Cement	VI	Gew.-Thl.	19·30	189·3
		Vol.-Thl.	18·65	174·9
Roman-Cement	VII	Gew.-Thl.	8·55	62·5
		Vol.-Thl.	3·80	22·6

Bei Portlandcement beträgt diese Verminderung bei Raumtheilmischungen den Gewichtstheilmischungen gegenüber für Zugfestigkeit nur durchschnittlich rund 10 Proc. und für Druckfestigkeit etwa 12 Proc. Bei Romancement beträgt sie für Zugfestigkeit 54 Proc. und für Druckfestigkeit etwa 62 Proc.

Die Siebproben ergaben Rückstand für ein Sieb mit

Maschen für 1 qcm . .	5000 Proc.	900 Proc.	600 Proc.	324 Proc.	180 Proc.
Für Schlackencemente	13,33	0,73	0,17	0,03	—
- Portlandcemente	24,67	2,83	0,57	0,07	—
- Romancemente	14,0	5,0	2,0	1,5	1,0

Die specifischen Gewichte der ausgeglühten Cementpulver (vgl. S. 695) von der Tabelle auf S. 734 waren für:

I	II	III	IV	V	VI	VII
2,836	2,841	2,830	3,130	3,164	3,128	2,907

Der Wasseranspruch ist für Schlackencemente ungefähr 35 Proc. höher als für Portlandcemente. Die Abbindezeit schwankte bei ersteren zwischen 5 und 17 Stunden, bei letzteren zwischen $4^3/_4$ und $6^1/_6$ Stunden.

Die geringste Abnutzung (vgl. S. 726) zeigte Portlandcement.

Die deutschen Normen für Zug- und Druckfestigkeit des Portlandcementes (nach 27 Tagen unter Wasser 16 und 160 kg) werden, wie aus der Tabelle hervorgeht, bei den meisten Gewichtstheilmischungen von Portland- und Schlackencement noch erheblich überschritten (vgl. auch die Tabelle auf S. 725), dagegen werden bei Raumtheilmischungen die Normen nur von Portlandcementen sicher erreicht. Von den Schlackencementen hatte nur No. II die Normen erfüllt.

Es geht also aus den Versuchen hervor, dass die Ergebnisse der Prüfung von Schlacken- und Romancementen nach den Normen für Portlandcemente nicht als ausschlaggebend für die Verwendung der ersteren im Vergleiche mit den letzteren angesehen werden dürfen.

III. Gyps.

Calciumsulfat findet sich in der Natur als Gypsspath und Marienglas, Fasergyps, körniger Gyps (Alabaster), dichter Gyps (Gypsstein), Gypserde und Anhydrit. Gewöhnlicher Gyps ($CaSO_4 + 2H_2O$) hat 20,93 Proc. Wasser, wovon $^3/_4$ (15,7 Proc.) leichter gebunden sind als das letzte Viertel (5,2 Proc.). In einem Luftstrom verliert der Gyps drei Viertel seines Wassers schon unter 100°, bei gewöhnlichem Erhitzen bei etwa 120°; zwischen 170 bis 200° erhitzter Gyps verliert alles Wasser.

Das specifische Gewicht des Gypses ist 2,33 und das des Anhydrits 2,96. Der Gyps löst sich in Wasser am reichlichsten bei etwa 35° (ca. 0,25 Th. Gyps in 100 Th. Wasser); behandelt man kleine Mengen Gyps (namentlich bei gleichzeitigem nassen Zerreiben desselben in einem Mörser) mit grössern, wiederholt erneuten Mengen Wasser, so kann er sich nach und nach vollkommen auflösen. Viel löslicher als in Wasser ist er in Zuckerlösungen, Glycerin, verdünnter Salzsäure und in Lösungen von Salmiak und anderen Ammoniumsalzen. Das beste Lösungsmittel aber ist unterschwefligsaures Natrium (ca. $2^1/_2$ bis 3 Th. Gyps in 100 Th. Lösung), mit welchem der Gyps ein Doppelsalz, Calciumnatriumthiosulfat, bildet.

Das „Brennen“ (richtiger gesprochen „Entwässern“) des Gypses erfolgt im Kleinen in eisernen Kesseln oder Pfannen, im Grossen in Gypsöfen. Der gebrannte Gyps wird gemahlen. Die Anwendungen des gebrannten (also noch ca. 5 Proc. Wasser enthaltenden) Gypses zu Gypsabgüssen, Gypsverbänden etc. beruhen auf seiner Eigenschaft, beim Erhärten sich auszudehnen und auf diese Weise die feinsten Vertiefungen jeder Form auszufüllen, sowie auf seiner weiteren Eigenschaft, beim Trocknen (Verdunsten des nicht chemisch aufgenommenen Wassers) in Folge der neben der Hydratbildung das Erhärten bedingenden Krystallausscheidung kein Schwinden eintreten zu lassen.

Gyps wird unvermischt, oder auch in Verbindung mit Kalkmörtel, Sand, Ziegelmehl (letztere Zusätze zu $^1/_3$ bis höchstens der Hälfte) als Mörtel angewendet. Der Gypsmörtel (auf 100 Th. Gypsmehl ca. 250 Th. Wasser) findet vielfache Verwendung überall da, wo es gilt, an nicht feuchten Orten einen rasch erhärtenden Ueberzug (den Mauern, Wänden, Zimmerdecken u. s. w.) zu geben. — Will man das Erhärten des Gyps-

breies verzögern, so rührt man den Gyps statt mit Wasser mit Leimwasser an, wodurch er zugleich auch härter, politurfähiger und durchscheinend wird sowie ein marmorähnliches Aussehen bekommt. Dieser sogenannte „Gypsmarmor“ oder „Stuck“ findet vielfache Anwendung zu architectonischen Verzierungen, zur Herstellung täuschend nachgeahmter Marmorplatten u. s. w. — Uebrigens kann man auch die schnelle Bindung des Gypses verzögern durch Zusatz von $^1/_4$ bis $^1/_3$ gut gelöschtem Weisskalk oder von Spiritus. Durch Beimischung von 2 bis 25 Proc. Alkohol zum Anmachwasser kann man die Bindezeit des raschesten Gypses von Secunden bis auf Stunden hinaus verlängern.

Um Gyps zu härten, tränkt man ihn nach dem Brennen mit Alaunlösung und brennt ihn nach dem Trocknen zum zweiten Male. Der hierauf gemahlene Alaungyps (französischer Stuck, Marmorcement) erstarrt ebenso leicht, wie der gewöhnliche gebrannte Gyps und zwar zu einer besonders harten Masse, wenn man ihn statt mit Wasser mit Alaunlösung anrührt. — Wird ungebrannter Gyps mit einer wässerigen Lösung von kohlensaurem Kali, schwefelsaurem Kali oder Weinstein zusammengebracht, so erhärtet er und zwar noch schneller als der gebrannte Gyps mit reinem Wasser. Die Ursache dieses Erhärtens liegt darin, dass eines der beiden Wassermoleküle durch jedes dieser drei Salze sich unter Bildung der entsprechenden Doppelsalze vertreten lässt. Alten oder schlecht gebrannten Gyps rührt man desshalb am besten mit einer Lösung von Potasche, statt mit Wasser an.

Die Prüfung des ungebrannten Gypses erstreckt sich auf die Wasserbestimmung und die Ermittelung von Verunreinigungen. Erstere lässt eine Beimengung von Anhydrit erkennen. Eine zweite Menge von rohem, gepulvertem Gyps behandelt man wiederholt mit grösseren Mengen warmen Wassers. Beimengungen, wie Thon, Sand, Eisenoxyd, Calciumcarbonat, Schwefelkies, Bitumen bleiben ungelöst zurück und werden nach bekannten analytischen Methoden nachgewiesen.

Die Prüfung des gebrannten Gypses beschränkt sich, soweit sie eine chemische ist, lediglich auf Ermittelung des Wassergehaltes, welcher etwa zwischen $3^1/_2$ und höchstens 6 Proc. betragen soll. Geringerer Wassergehalt rührt von zu heftigem Brennen[1]) oder von einer Beimengung von Anhydrit, grösserer Wassergehalt deutet auf unvollständiges Brennen. In beiden Fällen wird der Gyps ein mehr oder weniger anormales Verhalten beim Wasseraufnehmen und Erhärten zeigen.

---

[1]) Ein eigentliches „Todtbrennen“ findet beim Gyps nicht statt. Auch stärkst geglühter, „todtgebrannter“ Gyps erwacht stets nach einiger Zeit (oft erst nach Monaten) zu neuem Leben und erstarrt dann mit Wasser allmählich zu einer harten Masse.

Eine Beimengung von Anhydrit erkennt man nach Feichtinger[1]) am Verhalten des Gypses beim Anmachen mit Wasser. Richtig gebrannter Gyps bildet als Pulver mit Wasser eine ganz gleichmässige Milch, aus welcher sich bei einigem Stehen in einem Glase ein zarter, dichter, klebriger Teig ausscheidet. Hat man dagegen eine Mischung von Gyps und Anhydrit, dann entsteht beim Umrühren mit Wasser zwar auch durch den in der Mischung vorhandenen Gyps eine Milch, aber zugleich auch, sowie das Umrühren der Flüssigkeit aufhört, ein Niederschlag von Anhydrit, welcher keinen klebrigen Teig, sondern eine hart anzufühlende Masse bildet, welche nicht formbar ist und beim Austrocknen zerfällt.

Für die Qualität eines richtig gebrannten Gypses geben, wie beim Wassermörtel, auch hier Prüfungen auf physikalische Beschaffenheit, Abbinden und Erhärten den besten Maassstab.

Das Gewicht des Cubikmeters gesiebten, trockenen Gypses beträgt nach Simon und Friderici[2]) 1242—1257 kg, des mit Wasser angerührten 1590 kg und des erhärteten und getrockneten 1410 kg.

Guter Gyps soll, mit der $2\frac{1}{2}$ fachen Menge Wasser gemischt, in 2 Minuten erhärten.

---

[1]) Chem. Technologie der Mörtelmaterialien **1885,** 390.

[2]) „Materialienkunde“ **1884,** 387.

IV. Wasserglas.

Dasselbe wird bekanntlich dargestellt durch Zusammenschmelzen von Quarzsand mit Soda oder Potasche oder einem Gemenge von Soda und Potasche (letztere erleichtert die Schmelzbarkeit) oder von Quarzsand mir Alkalisulfat oder Chlorid unter Zusatz von Holzkohle oder durch Lösen von geglühtem und hierauf in Wasser abgeschrecktem Feuerstein resp. von Kieselguhr unter Druck in Alkalilauge. Zum Schmelzen benutzt man Tiegel, Glashäfen oder Flammöfen. Das feste Wasserglas des Handels bildet in den (seltener vorkommenden) reineren Sorten weissliche, oder auch ganz farblose, glasartige Stücke; gewöhnlich aber ist es durch einen Gehalt an Eisenoxydul grünlich resp. durch einen solchen an Eisenoxyd graugelb gefärbt.

Am meisten kommt das Wasserglas als Doppelsilicat und zwar in wässeriger Lösung von 30—33° Bé. (1,26—1,30 spec. Gew.) mit einem Gehalte von über 70 Proc. SiO_2 im Handel vor. Das Doppelsilicat stellt hierbei ein Gemenge von Trisilicat ($R_2Si_3O_7$), Tetrasilicat ($R_2Si_4O_9$) und auch von Disilicat ($R_2Si_2O_5$) vor. Ein solches Gemenge von Doppelwasserglas erhält man beispielsweise durch Zusammenschmelzen von 10 Th. Quarzsand, 2,8 Th. Potasche, 2,2 Th. Soda und 0,6 Th. Kohle.

Je mehr Kieselsäure im Wasserglas, desto geringer seine Löslichkeit und Schmelzbarkeit. Es ist wohl zu beachten, dass dieser Lösungsprocess im Wasser nicht einheitlich derart vor sich geht, dass beispielsweise bei wiederholtem Behandeln von festem Wasserglas mit zur Lösung jeweils ungenügenden Quantitäten Wassers jeweils ein Silicat von gleicher chemischer Zusammensetzung sich auflöst, sondern es löst sich zuerst ein alkalireicheres, später ein alkaliärmeres Silicat auf.

Die Wasserglaslösungen müssen zur Vermeidung der Abscheidung von Kieselsäuregallerte sorgfältig unter Luftabschluss aufbewahrt werden.

Von den vielen Verwendungsarten des Wasserglases seien hier genannt: sein (nicht gerade reeller) Zusatz zu billigen Seifen, sein Gebrauch zu feuersicheren Imprägnirungen[1]) von Holz und Geweben (bei den feineren Theaterutensilien, deren Farbe nicht Noth leiden oder deren Gewebe nicht brüchig werden soll, ist Imprägnirung mit wolframsauren Salzen vorzu-

[1]) Vgl. W. Venerand, „Asbest und Feuerschutz“ (Wien, A. Hartleben).

ziehen), zu Verbandstoffen, zu Kunststeinen (siehe unten im „Anhang“) und (in Verbindung mit Kalk, Kreide, Magnesia, Zinkoxyd etc.) zu vorzüglichen Kitten. Das gegen Hausschwamm angewendete Antimerulion ist eine Borsäure und Salz enthaltende Wasserglaslösung.

Zwei Hauptanwendungen des Wasserglases sind sein Zusatz zu Bewurf und in der Stereochromie[1]).

Die Anwendung des Wasserglases als Zusatz zu Bewurf ist nach Ost (l. c.) jetzt vielleicht die wichtigste. Kalk- oder Cementbewurf erhärten mit Wasserglas besser als ohne dieses, gewinnen ein glänzendes Aussehen und lassen sich glätten. Sandstein, mit Wasserglas getränkt, verwittert nicht so rasch.

Die Kunst, Farben auf getünchten Wänden mit Wasserglas zu befestigen, nennt man bekanntlich Stereochromie (*στερεός* dauerhaft und *χρῶμα* Farbe). Die gewöhnliche, schon im Alterthume bekannte Wandmalerei ist die Frescomalerei (al fresco, auf frischem, d. h. Kalk), nach welcher Wasserfarben auf die frisch getünchte, noch feuchten Aetzkalk enthaltende Fläche aufgemalt und durch den alsdann gebildeten kohlensauren Kalk verkittet werden; durch diesen erhalten sie das matte, duftige Aussehen. Bei der Frescomalerei ist ein Uebermalen des getrockneten Bildes nicht möglich, auch sind die Fresken nicht wetterbeständig. Bei der Stereochromie werden die alkalibeständigen Mineralfarben auf ausgetrocknetem, abgeriebenem, porösem Kalkgrund, der mit Wasserglaslösung getränkt wird, oder auf einem besonderen, aus Wasserglasmörtel hergestellten Malgrunde mit Wasser aufgemalt und durch Bespritzen mit Wasserglaslösung befestigt. Das entstandene kohlensaure Kali wird nach einiger Zeit abgewaschen. Zur Haltbarkeit der Bilder ist die richtige Zusammensetzung des Wasserglases wesentlich; Natronwasserglas ist nicht geeignet, da es Auswitterungen von Carbonat bildet. Das Kaliwasserglas muss etwas freies Kali enthalten, da die Bilder sonst fleckig werden.

Qualitative Prüfungen des Wasserglases. Sie erstrecken sich auf den Nachweis der möglichst vollständigen Löslichkeit im Wasser, von freiem und kohlensaurem Alkali und von Alkalisulfid und Bleiverbindungen, welch beide letzteren (auf bekannte Weise ermittelten) Bestandtheile selbstverständlich störend wirken, wenn das Wasserglas als Anstrichfarbe oder Malerfarbe benutzt wird. Der (nie fehlende) Gehalt an Eisenverbindungen schadet nicht. Besprochen sei hier speciell:

a) die Löslichkeit in Wasser. Gutes Wasserglas soll in warmem Wasser (wenigstens allmählig) zum grössten Theile sich auflösen und nur einen ganz unwesentlichen unlöslichen Rückstand lassen.

---

[1]) Vgl. Feichtinger, „Chem. Technologie der Mörtelmaterialien“ **1885**, 432. Ost, „Lehrbuch der technischen Chemie“, Berlin 1890, 184.

b) Freies Alkali. 4 Gew.-Th. der sub a) erhaltenen Lösung werden mit 1 Gew.-Th. Alkohol von 90% vermischt, wobei Nichteintreten eines Niederschlages freies Alkali verräth. Je nach dem Verwendungszweck kann man freies Alkali im Wasserglas (wie gewöhnlich) nicht wünschen oder (wie bei dem zur Stereochromie benutzten Kaliwasserglase; siehe oben) in kleinen Mengen wünschen.

Quantitative Analyse. Hier handelt es sich hauptsächlich um eine genaue Bestimmung der Kieselsäure des festen Wasserglases und der Wasserglaslösung, sowie des Gesammttrockenrückstandes der letzteren. Beide Bestimmungen, so einfach sie gewiss sind, verlangen ein gewisses Maass von Uebung und Aufmerksamkeit, um genau übereinstimmende Resultate zu geben. Um gute Zahlen für den Gesammttrockenrückstand zu erhalten, übe man sich event. zuerst durch eine Reihe Parallelanalysen, wobei man besonders auf das vorsichtige und richtige Glühen des Rückstandes zu achten hat. Bei der Kieselsäurebestimmung andererseits hat man auf zweierlei namentlich zu achten: es darf wegen der verkittenden Eigenschaften der Wasserglaslösung kein Rührstab in die verdampfende Lösung gelegt werden, und zweitens hat man den eingedampften Rückstand nicht zu schwach, aber auch nicht zu stark zu erwärmen, jedenfalls directes Erhitzen über freiem Feuer zu vermeiden, weil die Chloralkalien mit der Kieselsäure Wasserglas rückbilden könnten.

a) Trockenrückstand der Wasserglaslösungen. In eine gewogene, mittelgrosse Platinschale lässt man genau abgemessene 10 ccm Lösung einfliessen, bestimmt das Gewicht derselben durch abermaliges Wägen der Schale, verdampft und glüht vorsichtig, bis das Gewicht constant bleibt.

b) Gesammt-Kieselsäure. In einem Becherglase wägt man genau abgemessene 10 ccm Wasserglaslösung oder etwa 3—4 g festes, feingepulvertes Wasserglas ab, welches man alsdann durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur in Lösung bringt. Ebenso verdünnt man die Wasserglaslösung im Becherglase zunächst mit etwas kaltem Wasser, füllt in beiden Fällen in einen 500 ccm-Kolben vorsichtig über, verdünnt bis zur Marke, lässt die genügend umgeschüttelte Flüssigkeit klar absetzen und entnimmt 100 ccm der klaren Lösung, welche man in einer gewogenen Platinschale (zur Noth auch in einer Schale von gutem Porzellan) nach Ansäuern mit Salzsäure im Wasserbade vorsichtig eindampft; der Trockenrückstand wird auf lebhaft kochendem Wasserbade zunächst $^1/_2$ Stunde, dann noch 1 Stunde im Trockenschranke bei 110° unter den oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln erhitzt, worauf man in bekannter Weise die Kieselsäure nach Befeuchten mit Salzsäure etc. bestimmt.

Anhang: Künstliche Steine.

Man unterscheidet ungebrannte und gebrannte Kunststeine, worunter man im letzteren Falle selbstverständlich hier die Ziegelsteine nicht einschliesst.

Bei der Herstellung von Kunststeinen wird das Wasserglas vermöge seiner vorzüglichen kittenden Eigenschaften vielfach als Bindemittel angewendet. Es kann hier nicht der Ort sein, die zahllosen, meist patentirten Verfahren der Fabrikation von Kunststeinen zu besprechen oder auch nur zu citiren. Wir verweisen in dieser Hinsicht auf die ziemlich eingehenden Beschreibungen und Literaturcitate in Feichtinger's „Chemische Technologie der Mörtelmaterialien" 1885, S. 416—431. Hier kann es sich nur darum handeln, an einigen wenigen wichtigeren Verfahren das bei der Fabrikation der Kunststeine befolgte Princip zu skizziren und die häufiger zu Kunststeinen verarbeiteten Materialien aufzuzählen, damit der Chemiker, welcher sich mit solchen Analysen zufällig einmal zu beschäftigen hat, einigermaassen über die vorhandenen resp. zu vermuthenden Stoffe orientirt ist und hiernach seinen analytischen qualitativen und quantitativen Untersuchungsgang sich selbst einrichten kann.

Feichtinger (l. c.) theilt die Kunststeine ein in: 1. Steine, bei denen das Bindemittel Luft-, Wasser- oder Gypsmörtel ist; 2. in solche, bei denen das Bindemittel Magnesiacement ist; 3. Steine mit Wasserglas, und 4. solche mit Bindemitteln organischer Natur. Es kommt auch vor, dass mehrere dieser Bindemittel zugleich angewendet werden. Als Bindemittel organischer Natur seien hier genannt: Leimwasser, Leinöl (womit beispielsweise Thon getränkt wird), Theer, Asphalt, Harz, Pech, Colophonium (in chemischer Verbindung mit Kalk oder Magnesia), Firniss etc.

Ausser den schon oben genannten anorganischen Bindemitteln kommen noch die verschiedenartigsten, zusammengesetzten, anorganischen „Bindemassen" zur Verwendung. Als Beispiel hierfür sei das Verfahren zur Herstellung künstlicher Steine von Dr. E. Meyer (Firma H. Struck in Petersburg), D. P. 7581 v. 26. Jan. 1878, erwähnt. Zerkleinerte, natürliche Mineralien oder Sand werden durch ein Bindemittel zu einem Stück in Formen vereinigt, dem so hergestellten Steine wird die Eigenschaft des natürlichen ertheilt und so das Aushauen aus dem natürlichen Block umgangen. Das hierzu geeignete Bindemittel ist kieselsaures Kali oder Natron mit Kalkstein oder Kreide, fein gemahlenem Flussspath oder Feldspath, phosphorsaurem Kalk oder gebranntem Galmei. Je nach dem Zweck, dem der herzustellende Stein dienen soll, wird die Bindemasse nach verschiedenen Gewichtstheilen zubereitet. Diese sind:

1. Für künstlichen Marmor:

Gebrochene oder zerkleinerte Mineralien	280	Gew.-Th.
Gemahlener Kalkstein oder Kreide	140	-
Gebrannter und gemahlener Galmei	5	-
- - - Feldspath	3	-
Gemahlener Flussspath	2	-
Phosphorsaurer Kalk	2	-
Kieselsaures Kali	40	-

2. Für Bausteine, Sandsteinquader etc.:

Gebrochener Stein oder Sand	4000	Maasstheile
Kreide oder Kalkstein	528	-
Gebrannter Thon	60	-
Kieselsaures Natron (je nach Material)	130—150	-

Bei der Fabrikation werden zuerst die trockenen Materialien innig gemengt. Hierauf wird das kieselsaure Kali oder Natron schnell zugesetzt, gut durchgerührt und die Masse in die Form gepresst. Die geformten Steine werden sodann aus der Form genommen und unter langsam bis 50° ansteigender Temperatur getrocknet (Feichtinger, l. c. S. 426).

Die bekannten Bernhardi'schen Kalksandziegel[1]) sind aus dem Kalksand-Pisébau[2]) hervorgegangen. Der Erfinder will die Mängel und beschränkte Verwendbarkeit des gestampften Pisés dadurch vermeiden, dass er dieselbe Masse in Ziegelform bringt und diese Kalksandziegel dann, gleich den gewöhnlichen gebrannten Thonziegeln, zu dem verschiedenartigsten Mauerwerk verwendet. — Die gleichförmige Mischung von Sand und Kalkmilch (auf 6 Sand in der Regel 1 Kalk) lässt man reichlich eine Woche in einem Haufen liegen, bis der Kalk „aufgeschlossen" und die Masse die nöthige Plasticität zeigt. Alsdann werden in geeigneten Pressen (von Bernhardi, Klette etc.) die Kalkziegel geformt, worauf ein 3—4 Wochen währendes Trocknen der Steine an der Luft erfolgt, nach welcher Zeit dieselben die zum Vermauern nöthige Härte erlangt haben.

Will man diesen Erhärtungsprocess auf den vierten Theil der Zeit reduciren, so taucht man die Ziegel nach dem ersten Trocknen in eine

---

[1]) Vgl. Bernhardi, „Ueber Kalkziegelfabrikation". Verlag von Oppenbauer in Eilenburg. Bayer. Kunst- und Gewerbeblatt **1866,** 600. Klette, „Die Kalkziegelfabrikation" in Baugewerksztg. **1870,** 135; „Jahrbuch d. prakt. Baugewerbe", **1870,** 126; Dr. Frühling, Notizbl. d. deutsch. Vereins für Fabrik. von Ziegeln **1876,** 127.

[2]) Unter „Pisébau" oder „Stampfbau" versteht man die Aufführung von Mauern durch Einstampfen einer Kalk-Sand-Mörtelmischung zwischen Kastenformen. Vgl. Engel, „Der Kalksand-Pisébau", Wriezen 1851. Krause, „Anleitung zur Kalk-Sand-Baukunst", Glogau 1851. Liebold, „Der Cement in seiner Verwendung im Hochbau", Halle a./S. 1875.

Wasserglaslösung, deren Concentration man derart wählt, dass auf 1000 Steine etwa $^1/_2$ kg festes Wasserglas kommt.

Der Bau mit Kalksandziegeln kommt 30 bis 50 Proc. billiger als der Backsteinbau.

Die Kunstsandsteine von Michaelis[1]) werden durch Mischen von Sand mit 10—40 Gewichtsprocent Kalkhydrat, Formen der Mischung und Behandlung der geformten Steine mittelst hochgespannter Dämpfe bei Temperaturen von 130° bis 300° erzeugt. Die Einwirkung des gespannten Wasserdampfes bildet Kalk-Hydrosilicat, wodurch in wenigen Stunden eine steinharte, luft- und wasserbeständige Masse erzeugt wird.

Umgekehrt stellt Zernikow[2]) künstliche Steine her, indem er zuerst Kalkmörtel mit Sand der Einwirkung gespannter Dämpfe aussetzt und erst hierauf die erhaltene Masse in Formen presst.

Die in der Gegend von Andernach fabricirten „rheinischen Schwemmsteine“[3]) werden aus 90 Th. Bimssteinsand und 10 Th. Trierschem Kalk und durch darauf folgendes mindestens halbjähriges Trocknen an der Luft hergestellt.

Die im deutschen Normalziegelformat in den Handel kommenden „Korksteine“ von Grünzweig & Hartmann in Ludwigshafen a. Rh.[4]) werden aus Korkabfällen, Kalk und Thon fabricirt. Der Korksteinnormalziegel wiegt nur 600 g bei einem spec. Gew. von 0,3 (spec. Gew. von Kork = 0,24), die in der Verwendungsart den Korksteinen gleichenden, nur hierin beschränkteren rheinischen Schwemmsteinnormalziegel wiegen 2,2 kg, während der deutsche Normalziegel durchschnittlich 3,8 bis 4 kg wiegt.

Die Korksteine lassen sich mit scharfem Mauerhammer behauen, beschneiden, besägen, mit Nägeln und Schrauben befestigen und nehmen Mörtel und Putz gut an. Als Bindemittel beim Vermauern der Korksteine verwendet man gewöhnlichen Luftkalkmörtel, dem man des rascheren Trocknens wegen etwas Gyps zusetzt (Feichtinger, „chem. Technologie der Mörtelmaterialien“ 1885, S. 419).

Schliesslich sei hier noch auf die vielfachen, neueren Versuche der Grossindustrie, lästiger Abfallproducte in Form von Kunststeinen sich zu entledigen, hingewiesen.

Aus Hochofenschlacke gewinnt die Trass- und Steinfabrik von Lürmann, Meyer & Witting in Osnabrück Schlackensteine in Normal-

---

[1]) D.R.P. 14195 vom 5. Oct. 1880.

[2]) D.R.P. 502 vom 2. Juli 1877; Wagner's Jahresber. **1878**, 731.

[3]) Deutsche Bauztg. **1880**, 40; Deutsche Töpfer- u. Ziegler-Ztg. **1875**, 46.

[4]) D.R.P. 13107; Thonind.-Ztg. **1882**, 130. Wochenschrift des Bayer. Industrie- u. Gewerbeblattes **1885**, No. 1.

ziegelformat, deren Production bis 1875 nach Lürmann[1]) schon auf ca. 5 Millionen Stück gestiegen war. Auch Lück auf der Rolandshütte bei Haardt (im Siegener Land) stellt Schlackensteine im Grossbetriebe und im Normalziegelformat her. Für 1000 Stück zu fabricirender Normalziegelschlackensteine (à ca. 3 kg Gewicht) nimmt man 2650 kg granulirten Schlackensandes und 350 kg Bockumer Wasserkalk, in Form von Kalkmilch. Die gepressten Steine müssen ein halbes Jahr an der Luft trocknen.

Aus dem Gaskalke der Steinkohlengasfabriken hat man versucht, ohne weiteren Zusatz Backsteine herzustellen[2]). Ebenso hat Thomas[3]) aus Sodarückständen durch Mengen mit Kiesabbränden unter Zusatz von Wasserglaslösung Kunststeine fabricirt.

---

[1]) Notizbl. d. deutschen Vereins f. Fabr. v. Ziegeln **1880,** 288.
[2]) Ilgen (in Grünstadt), Polyt. CBl. **1867,** 1224.
[3]) Wagner's Jahresber. **1864,** 351.

Brennmaterialien[1]).

(Kohlen und Koks.)

Von

Dr. Böckmann.

A. Allgemeines.

Der vorliegende Abschnitt kann im Wesentlichen nur auf Steinkohlen und Koks Rücksicht nehmen; übrigens werden andere technisch einigermaassen wichtige Brennstoffe (wie Braunkohlen, Holzkohlen und Torf) — mutatis mutandis — genau nach denselben hier entwickelten Untersuchungsprincipien geprüft. Ausserdem käme etwa noch in Betracht Petroleum und dessen Rückstände (siehe unter „Petroleum“ im Abschnitte „Beleuchtungs-Industrien“) sowie Briquettes, bei welchen die Prüfung des Peches (Bd. II, S. 7) zu erinnern wäre. Ueber Untersuchung der Generatorgase orientirt der folgende Abschnitt „Technische Gasanalyse“.

Hinsichtlich der wesentlichen[2]) mechanischen Gemengtheile der Steinkohlen unterscheidet man die zwei Hauptarten Glanzkohle und Mattkohle, von welchen erstere den im Wesentlichen einzigen Bestandtheil vieler, namentlich der älteren (liegenden) Flötze ausmacht, während die Mattkohle stets nur in inniger Verwachsung mit Glanzkohle (daher auch der Name „Streifkohle“ für erstere) vorkommt.

---

[1]) Empfehlenswerthe Literatur: F. Fischer, „Die chemische Technologie der Brennstoffe“; Schwackhöfer, „Wärme, Wasser und Kohlehydrate“, 1883; Jüptner von Jonstorff, „Die Heizstoffe und das Wichtigste aus der Wärmelehre“, 1890; Muck, „Elementarbuch der Steinkohlenchemie für Praktiker“, 2. Aufl. 1887; derselbe, „Die Chemie der Steinkohle“, 1891; H. Stegmann, „Gasfeuerung und Gasöfen“, 1881; Jüptner von Jonstorff, „Die Untersuchung der Feuerungsanlagen. Eine Anleitung zur Anstellung von Heizversuchen“, 1890; endlich für rein praktische Zwecke „Dampf, Kalender für Dampfbetrieb“ und Scholl, „Führer des Maschinisten“.

[2]) Als „accessorische“ Bestandtheile werden die harzartigen Stoffe, das Wasser und die Gase aufgefasst.

Ausserdem gehören hierher die Nebenarten: Cannelkohle, Pseudocauelkohle, Faserkohle und Brandschiefer. Diese sechs „mechanischen Gemengtheile“ bilden also für die „Kohlengattungen“ der einzelnen Flötze dasselbe, was für die Gesteine und Felsarten die wesentlichen Bestandtheile sind.

Nach der geographischen Herkunft unterscheidet man beispielsweise in Deutschland Saar-, Ruhr- (westfälische), schlesische, sächsische Kohlen[1]).

Nach ihrer Verwendungsart resp. besonderen Verwendungsfähigkeit spricht man von Kokskohlen, Gaskohlen, Schmiedekohlen etc.

Endlich giebt die physikalische Beschaffenheit des Koksrückstandes einer Kohle ein charakteristisches Merkmal für die besondere Art der Kohle ab. Erhitzt man nämlich nach Muck[2]) kleine Quantitäten feingepulverter Kohle (etwa einen Theelöffel voll), wie auf S. 764 bei der Bestimmung des Koksrückstandes beschrieben, rasch im gut bedeckten Platintiegel, bis am Rand des Deckels keine Flamme mehr sichtbar ist, und stürzt die erkalteten Rückstände heraus, so findet man dieselben, je nach der Kohlensorte, wie folgt beschaffen:

I. Pulverig — wie das angewendete Kohlenpulver aussehend.
II. Etwas gesintert, d. h. zum Theil noch pulverig.
III. Gesintert, aber nicht aufgebläht, einem nicht aufgegangenen Kuchen gleichend.
IV. Gesintert und etwas aufgebläht — einem wohlgerathenen Brodlaib gleichend.
V. Vollkommen geschmolzen und stark aufgebläht, einer Kartoffel ähnlich gestaltet.

Den beschriebenen Formen entsprechend nennt man I: Sandkohle, II: gesinterte Sandkohle, III: Sinterkohle, IV: backende Sinterkohle, V. Backkohle. II ist ein Mittelding zwischen I und III, und IV ein Mittelding zwischen III und V; als Hauptgattungen gelten also I, III und V: Sandkohle, Sinterkohle und Backkohle.

Berücksichtigt man ausser der Beschaffenheit des Koksrückstandes noch die procentische Koksausbeute, die Beschaffenheit der Flammen (beim Verfeuern) und die Elementarzusammensetzung, so kommt man zu folgender erweiterten Tabelle von Gruner[3]).

---

[1]) Tabellen über die chemische Zusammensetzung und verschiedene sonstige Eigenschaften verschiedener (ca. 50) deutscher Kohlensorten finden sich im 3. Bande dieses Werkes.

[2]) „Elementarbuch der Steinkohlenchemie“, 2. Aufl. **1887**, 19.

[3]) Ann. d. mines **1873**, 169; Dingl. **213**, 244; mitgetheilt von Muck in „Elementarbuch der Steinkohlenchemie“ S. 26 und in seiner „Chemie der Steinkohle“ S. 14.

Beschreibung der Gattungen oder Classen	Elementare Zusammensetzung C	H	O	Koks-Ausbeute	Beschaffenheit und Aussehen der Koks	Spec. Gewicht
1. Trockne Steinkohle mit langer Flamme	75 bis 80	5·5 bis 4·5	19·5 bis 15	50—60	pulverförmig od. höchstens zusammengefrittet	1·25
2. Fette Steinkohle mit langer Flamme od. Gaskohle	80 bis 85	5·8 bis 5	14·2 bis 10	60—68	geschmolzen, aber stark zerklüftet	1·28—1,3
3. Eigentliche fette Kohlen oder Schmiedekohlen	84 bis 89	5 bis 5·5	11 bis 5·5	68—74	geschmolzen bis mittelmässig compact	1·3
4. Fette Steinkohle mit kurzer Flamme oder Kokskohlen	88 bis 91	5·5 bis 4·5	6·5 bis 5·5	74—82	geschmolzen, sehr compact, wenig zerklüftet	1·3—1·35
5. Magere oder anthracitische Steinkohlen	90 bis 93	4·5 bis 4	5·5 bis 3	82—90	gefrittet oder pulverförmig	1·35—1·4

Diesen fünf Gattungen oder Classen entsprechen ziemlich genau die folgenden in Westfalen üblichen Bezeichnungen:

Classe I: Magere Gas- und Sandkohle, resp. magere Gaskohle[1]).
- II: Gas- und Flammkohle.
- III: Fett- oder Kokskohle.
- IV: Halbfette („Ess-“) Kohle.
- V: Magere (Sand-) Kohle[2]).

Selbstverständlich können derartige Tabellen nur relativen orientirenden Werth haben, aber keinerlei Anspruch auf allgemeine Gültigkeit erheben. Eine für alle Kohlendistricte zutreffende Classification lässt sich nach Muck auch schon desshalb nicht durchführen, weil man da, wo sehr backende Kohlen vorherrschen, gewisse Kohlen schon mager nennen wird, welche man dort, wo die Kohlen vorherrschend mager sind, schon als fett bezeichnen wird u. s. w.

Die von Fleck[3]) versuchte Classificirung der Steinkohlen nach

[1]) In Westfalen von keiner Bedeutung, wohl aber im Saargebiete, in Oberschlesien, England und Frankreich.

[2]) Im 3. Bande finden sich die zu dieser Tabelle gehörigen Abbildungen der verschiedenen Koksrückstände.

[3]) Dingl. **195,** 132; Muck, „Chemie der Steinkohle“ **1891,** 20.

den auf 1000 Theile Kohlenstoff bezogenen Mengen von disponiblem und gebundenem Wasserstoff hat die Probe der Praxis nicht bestanden[1]).

Namentlich in den letzten Jahren hatte unter den wissenschaftlichen Autoritäten immer mehr die Ansicht Platz gegriffen, dass sich aus der ermittelten chemischen Elementaranalyse der Steinkohle (siehe S. 768) der Heizwerth derselben nicht mit für die Praxis hinlänglicher Genauigkeit berechnen lasse. Die neueren Versuche von Bunte[2]) und Hempel[3]) zeigen aber, dass die mittelst des Calorimeters von Fischer[4]) und der calorimetrischen Bombe[4]) von Berthelot erhaltenen Heizwerthbestimmungen eine für technische Zwecke vollkommen genügende Uebereinstimmung mit den aus der Elementaranalyse berechneten Calorien zeigen. Statt der von Scheurer-Kestner behaupteten Abweichungen von + 10 und + 15 Proc. des calorimetrischen Werthes gegenüber dem berechneten konnte Bunte nur ausnahmsweise Fehler von — 3,7 und + 2,0 beobachten.

Die von Scheurer-Kestner[5]) und Meunier-Dollfus beobachtete Thatsache, dass zwei Kohlen fast genau dieselbe Elementarzusammensetzung und Verbrennungswärme haben und dabei doch sehr in ihrer inneren chemischen Zusammensetzung von einander abweichen können, zeigt andererseits, dass es auf diesem Gebiete noch gar manche ungelöste Fragen zu beantworten giebt.

Die zwei erwähnten Kohlen hatten folgende elementare Zusammensetzung (mit Ausschluss von Wasser und Asche):

	I.	II.
C	91·08	90·27
H	3·83	4·39
O + N + S	5·09	5·34
	100·00	100·00.
Die Verbrennungswärmen waren:	8780	8864.

Die „innere chemische Zusammensetzung" betrug:

	I.	II.
Fester (fixer) Kohlenstoff	82·01	87·44
Kohlenstoff der Kohlenwasserstoffe	9·07	2·83.

[1]) Noch eine andere Eintheilung der Kohlen siehe im Abschnitte „Leuchtgas".

[2]) Vergl. Bunte, „Zur Werthbestimmung der Kohle" (J. Gasbel. **1891,** 21 und Dingl. **1892, 283,** 256).

[3]) Z. angew. Ch. **1892,** 389.

[4]) Siehe im 3. Bande dieses Werkes.

[5]) Bull. soc. ind. Mulhouse **1888,** 314.

B. Probenahme.

Gegen die chemische Untersuchung der Steinkohlen hat man viel gesprochen. Niemand hat hierbei den hohen Werth verkannt, welchen eine wirklich zuverlässige, den Durchschnitt des ganzen Monatsbezuges repräsentirende chemische Prüfung dieses so wichtigen Rohmateriales für die rationelle Betriebscontrole und Fabrikations-Calculation haben muss, aber von vielen Seiten wurden Zweifel laut, ob bei der so grossen Ungleichartigkeit des in Rede stehenden Materiales (bestehend aus Gries und Stücken in unendlich wechselnden Mengen mit ebenso wechselndem Gehalt an Asche, Feuchtigkeit u. s. w. u. s. w.) und bei dem so gewaltigen (bis zu Dutzenden von Doppel-Waggons pro Tag in grössten Fabriken sich steigernden) Massenbezuge desselben überhaupt die Möglichkeit einer wirklich zuverlässigen Durchschnittsprobe gegeben sei, derart, dass, wenn beispielsweise in einem Monate rund 500 000 kg Steinkohlen von der Fabrik erhalten wurden, die aus den täglichen Probenahmen allmählich gewissenhaft gesammelte grosse Monats-Durchschnittsprobe eben ein annähernd richtiges Bild der durchschnittlichen Zusammensetzung dieser 500 000 kg repräsentire. Die Frage musste von einem an (hierbei aber auch absolut unerlässliches!) genaues Arbeiten gewöhnten technischen Analytiker im Voraus bejaht werden. Bunte[1]) hat übrigens neuerdings hierfür den experimentellen Beweis geliefert an Hand zahlreicher Analysen von Kohlen, welche von bestimmten Zechen an verschiedene Orte zu gleicher Zeit oder an dieselben Werke zu verschiedener Zeit geliefert wurden. Es zeigte sich bei allen diesen Kohlenanalysen, wenn man sie (unter Weglassung von Wasser und Asche) auf „Kohlensubstanz" umrechnet, recht befriedigende Uebereinstimmung.

Leider kann man vielen, darunter selbst grossen chemischen Fabriken den Vorwurf nicht ersparen, dass sie auf die richtige, genaue und beständige Controle der Brennmaterialien und Feuerungen[2]) nicht die Sorgfalt verwenden, welche die Wichtigkeit des Gegenstandes erheischt. Die Untersuchungen beschränken sich, namentlich in klei-

---

[1]) J. Gasbel. **1888**, 896.

[2]) Es fällt einem da unwillkürlich jene von Fischer in der „Zeitschrift für angew. Chemie" erwähnte Klage eines Zucker-Technikers ein: „Auf 100 Zuckerfabriken kommen noch keine 20, die einen Graphit-Pyrometer besitzen und bei der Mehrzahl der letzteren liegt er auch zerschlagen in einer Ecke". Möchte sich doch jede chemische Fabrik darüber klar sein, dass heutzutage schärfste analytische Controle der Brennstoffe und der Wärmeverluste in den Rauchgasen für sie (ganz abgesehen vom pekuniären Gewinn) unter allen Umständen Ehrensache ist.

neren Fabriken, nur zu häufig fast ausschliesslich auf Wasser- und Asche-Bestimmungen, welche zudem noch auf völlig ungenügenden Probenahmen von wenigen Schaufeln nicht selten basirt sind. Junge, direct von den Hochschulen kommende Chemiker pflegen sich selten über die Wichtigkeit und relative Schwierigkeit guter Durchschnittsproben der Brennstoffe, auf welchen doch bedeutungsvolle monatliche Betriebscalculationen und die Lieferungsabschlüsse basirt sein sollen, vollkommen klar zu sein. Man überlässt das nur zu häufig uncontrolirte tägliche Probenehmen der Steinkohlen, Koks u. s. w. dem dümmsten Laboratoriumsjungen, der fröhlich und wohlgemuth — einerlei ob heute 6, morgen 2 Waggons Steinkohlen eintreffen — Tag für Tag mit seinem Schubkarren und seiner Schaufel an die betr. Abladungsplätze hinzieht und dort von den gerade schon frisch ausgeladenen und durch diese frische Farbe sich kennzeichnenden Kohlen so lange in den Schubkarren schaufelt, bis derselbe gefüllt ist. Ob er wirklich hiermit eine Probe von allen neu angekommenen Waggons genommen hat, ob nicht auch einmal der Abwechselung halber aus Versehen zwei verschiedene Kohlensorten, die selbstverständlich getrennt analysirt werden sollten, zusammen in derselben Probe sich befinden, das weiss der Junge so wenig wie sein Vorgesetzter, der junge Analytiker, dem wir hiermit durchaus keinen Mangel an Pflichtgefühl auf alle Fälle vorwerfen wollen. Im Gegentheil pflegen gerade diese jungen von der Hochschule neu in die Praxis Eintretenden mit grösstem, aber in der Regel gänzlich falsch angewendetem Pflichteifer ihres Berufes zu walten, sich abzuquälen mit bis auf Hundertel Procente genau (wo oft eine Genauigkeit von $^1/_4$ Proc. schon genügen würde) ausgeführten Bestimmungen oder kostbare Zeit zu verlieren mit Controlanalysen[1]) und desshalb bei bestem Willen keine Zeit übrig zu haben für derartige „Nebensachen“. Was aber solche „Nebensachen“ für Fabriken bedeuten, welche täglich vielleicht $^1/_2$ Dutzend, 1 Dutzend oder — man denke an Etablissements, wie das von Krupp — geradezu Dutzende von Doppelwaggons Kohlen erhalten, braucht nicht näher erörtert zu werden.

Bevor wir auf das wichtige Capitel der richtigen Probenahme der Kohlen zu sprechen kommen, sei hier noch auf eine weit verbreitete fehlerhafte Gepflogenheit aufmerksam gemacht. Wohl die Minderheit der chemischen Fabriken pflegt von den täglich oder doch im Monate zu häufigen Malen untersuchten einzelnen Durchschnittsproben sich wieder Proben aufzuheben, um auf diese Weise am Ende des Monates

[1]) Vergl. das von uns auf S. 6 u. 7 dieses Bandes über Controlanalysen im technischen Betriebe Gesagte.

eine grosse, alle Sendungen der betr. Kohlensorte repräsentirende Durchschnittsprobe in Händen zu haben, deren analytische Untersuchungs-Ergebnisse alsdann die Grundlage für die monatlichen Calculationen abgeben. Aber auch wo dies geschieht, nimmt man meistens keine Rücksicht auf die Anzahl der Waggons, welche diese einzelnen täglichen Proben darstellen. Man muss doch, wenn heute 4 Waggons, morgen nur 2 Waggons kommen, nicht heute wie morgen kurzweg ein bestimmtes Gewicht oder Maass, z. B. einen grossen Hornlöffel voll, in die zur Sammlung der grossen monatlichen Durchschnittsprobe dienende grosse Flasche überführen, sondern man muss heute 4, morgen aber nur 2 solcher Löffel dafür nehmen. Oft hört man auch sich darüber wundern, dass die auf solche Weise (d. h. ganz unter Berücksichtigung des eben erörterten Momentes) gesammelten grossen Monats-Durchschnittsproben ganz andere Zahlen für Wasser, Asche und Koksrückstand geben, als der berechnete Durchschnitt der Einzelanalysen der täglichen Proben. Bevor man über die Ursachen derartiger Differenzen mehr oder weniger tiefsinnige Betrachtungen anstellt[1]), vergewissere man sich, ob bei der Berechnung des Durchschnittes der täglichen Einzelproben auch richtig verfahren wurde.

Angenommen, es seien angekommen

2	Waggons	=	20000	Kilo	Kohlen	mit	16	Proc. Asche,
6	„	=	60000	„	„	„	10	„ „
3	„	=	30000	„	„	„	12	„ „

so darf man selbstverständlich nicht — was aber häufig geschieht — diese in die analytischen Betriebsjournale gemachten Aufzeichnungen einfach addiren und davon den Durchschnitt ziehen, also 16 + 10 + 12 = 38, getheilt mit 3 = 12,7 Proc. Asche, sondern man hat folgende höchst einfache Rechnung anzustellen: Auf 110000 Kilo kommen 20000 Kilo, also auf

11	Theile	2	Theile	mit	16	Proc.	Asche	= 2 × 16 =	32
11	„	6	„	„	10	„	„	= 6 × 10 =	60
11	„	3	„	„	12	„	„	= 3 × 12 =	36
								Summa	128

Man hat demnach den durchschnittlichen Aschengehalt von $^{128}/_{11}$ = 11,6 Proc. Asche (statt 12,7 Proc.!).

Man darf dem Herausgeber ruhig glauben, dass in solchen und ähnlichen, verblüffend einfachen Ursachen recte Unrichtigkeiten und

[1]) Auch bei sorgfältigstem Manipuliren bei Entnahme der Einzel-Durchschnittsproben für die grosse zu sammelnde Monats-Durchschnittsprobe wird letztere etwas — aber nicht viel — wasserärmer sein, als der richtige Durchschnitt der ersteren.

Unregelmässigkeiten der analytischen Controle gar manche „abnorme Erscheinungen“ begründet sind, die mit mehr oder weniger grossem Aufwande von Scharfsinn in der Fachpresse discutirt zu werden pflegen.

Winke über die richtige Probenahme von Steinkohlen etc. kann man dem auf S. 23—28 dieses Bandes Gesagten entnehmen; auch das auf S. 226 über die sorgfältige Probenahme der Pyrite Erwähnte kann — mutatis mutandis — einen Einblick in das Princip einer exacten Probenahme der Steinkohlen gewähren. Hier seien nun weitere specielle Anleitungen gegeben.

Jede grössere chemische Fabrik, bei welcher tägliche Ankunft von bedeutenden Kohlen- und Kokssendungen die Regel bildet, halte sich im Laboratorium einen intelligenten Arbeiter, dem im Wesentlichen weiter nichts als Aufgabe zufällt als das exacteste Nehmen der Brennstoffproben, das sachgemässe Pulvern und Sammeln derselben in den verschiedenartigen grösseren und kleineren Probeflaschen. Für jede von der Fabrik bezogene Kohlen-, Koks-, Braunkohlen-, Holzkohlen-Sorte hat er je eine kleine und eine grössere wohletikettirte, vollkommen trockene und luftdicht mittelst eingeriebenen Glasstöpsels (nicht Korkstopfens) schliessende Flasche bereit zu halten. In erstere kommen die „Eintagsfliegen“, die täglich gesammelten Proben, die am folgenden Tage, resp. sowie eine neue Sendung derselben Kohlen- etc. Sorte eintrifft, durch die Probe der letzteren ersetzt werden, in letzterer wird die grosse Monats-Durchschnittsprobe angesammelt. Dass man diese Flaschen und Fläschchen in einem vor directer Wärme und directem Sonnenlichte geschützten Raume aufzubewahren hat, sollte eigentlich eine überflüssige Bemerkung sein. Man sehe nun strenge darauf, dass der Kohlenprobensammler möglichst keinen einzigen der ankommenden Kohlen- und Kokswaggons ungeprobt sich entgehen lässt, dass er bei Entnahme der Proben, falls es sich um Steinkohlen handelt, stets das jeweils obwaltende Verhältniss zwischen grösseren Stücken und Gries auch in seiner Probe zum analogen Ausdrucke bringt, dass er stets von jedem Waggon eine gleiche Menge des Brennmateriales für dieselbe Probe entnimmt. Wenn also heute 6 Waggons Koks, morgen 2 Waggons eintreffen, so kann er beispielsweise heute etwa je 1 Schaufel voll Stücke von jedem Waggon, zusammen 6 Schaufeln, morgen von jedem Waggon aber 3 Schaufeln, zusammen ebenfalls wieder 6 Schaufeln, entnehmen. Die Proben müssen ohne eine Minute Verzug nach dem Laboratorium verbracht und sofort dort gepulvert, in die Flaschen gefüllt und analysirt werden. Nur bei Beobachtung aller dieser Cautelen erhält man zuverlässige, d. h. relativ genaue (von absoluter Genauigkeit wird niemals die Rede sein können) Durchschnittsproben.

Ueber die Probenahme der Kohlen sagt Binder[1]) Folgendes. Die Kohle wird im lufttrockenen Zustande analysirt. Die grösste Sorgfalt ist auf die Entnahme der Durchschnittsprobe zu verwenden, denn bei einem oft so ungleichförmigen Material, wie die Kohlen, können hierdurch die grössten Fehler entstehen. Um eine grössere Kohlenprobe, z. B. von der durchschnittlichen Beschaffenheit eines Waggons, zu erhalten, lässt man beim Abladen die 20. oder 30. Schaufel auf die Seite legen und erhält so ca. 8 Ctr. Kohlen. Diese werden, wenn nöthig, zerkleinert, bis sie aus ziemlich gleichgrossen Stücken bestehen, und nach gutem Durchmischen zu einem Quadrat ausgebreitet. Man zieht nun mittelst einer Schaufel 2 Diagonalen, legt von den hierdurch gebildeten 4 Dreiecken beliebige 2, welche sich aber gegenüberstehen müssen, auf die Seite, mischt die liegengebliebenen gut, zerkleinert, wenn nöthig, bildet wieder ein Quadrat und fährt so fort, bis man ein Quantum von ca. 10 kg übrig behält. Diese Probe wird nun auf einer Mühle fein gemahlen, dann auf die oben angegebene Weise weiter getheilt, bis schliesslich 200—300 g übrig sind. Nun bildet man mit diesem Rest wieder ein Quadrat, theilt dasselbe nach der Art eines Schachbrettes und entnimmt jedem Felde eine Partie Kohle, so dass man ungefähr eine Menge erhält, welche ein grösseres Probirröhrchen anfüllt. Diese Durchschnittsprobe reibt man nun in einer Reibschale möglichst fein und führt mit derselben die Analysen aus.

C. Analyse.

Weitaus am häufigsten bestimmt man Wasser, Asche und wirkliche Asche in der „praktischen Asche“ der Kesselfeuerungen (d. h. in den „Schlacken“). Hierzu kommen noch Koksausbeute, Schwefel, Stickstoff, Phosphor, Elementaranalyse und die hierauf basirte Heizwerth-Berechnung. Ferner dürfen in keiner wohlgeleiteten Fabrik regelmässig wiederkehrende Bestimmungen des praktischen Verdampfungseffectes der verschiedenen Kohlensorten und die Vergleichung dieser Zahlen mit den durch die Elementaranalyse berechneten, sowie öftere Controlen der Wärmeverluste in den Rauchgasen der Dampfkessel-Feuerungen fehlen[2]).

Erwähnt sei hier noch, dass ein nur gröberes (im eisernen grossen Mörser vorgenommenes, mit Sieben und abermaligem Pulvern und Durchsieben des ganzen Siebrückstandes verbundenes) Pulvern für

[1]) Chem. Z. 1888, No. 73.

[2]) Ueber einige mehr zu Specialzwecken dienende analytische Prüfungen von Brennstoffen (z. B. Bestimmung des specifischen Gewichtes und des Porenraumes von Koks) siehe im 3. Bande dieses Werkes.

Wasser- und Aschenbestimmungen, sowie Ermittelung der unverbrannten Kohlensubstanz in den Schlacken und des Phosphors (der ja stets in der zuerst hergestellten Asche ermittelt wird) vollkommen genügt. Ja man wird für die Wasserbestimmungen nur bei Verzicht auf feineres Pulvern überhaupt zuverlässige Resultate erhalten[1]). Auch die vollständige Veraschung wird bei nicht zu weit getriebenem, feinem Pulvern viel sicherer gewährleistet.

Dagegen wendet man (im Achatmörser) fein gepulverte Substanz an für die Bestimmungen der Koksausbeute, des Gesammt-Schwefels und Stickstoffes, sowie für die Elementaranalyse.

1. **Wasser.** Man tarirt auf einer Waage, wie sie Fig. 2 oder 3 auf S. 11 oder Fig. 42 auf S. 185 dieses Bandes zeigen, eine flache, mittelgrosse Porzellanschale, wägt genau 100 g Kohle, Koks etc. ab und trocknet genau 2 Stunden (nicht länger) bei 100° im Dampftrockenschrank[2]). Alsdann stellt man die Schalen aus letzterem heraus vor die Wage (also ohne Gebrauch eines Exsiccators) und wägt die einzelnen Schalen, sowie sie die Temperatur ihrer Umgebung beim Befühlen erkennen lassen, zurück.

Erhitzt man Steinkohlen länger als 2 Stunden, so können sie leicht wieder an Gewicht zunehmen. Gepulverter Koks verliert sehr rasch einen Theil der Feuchtigkeit beim Liegen an der Luft, dagegen sind getrocknete Koks nicht merklich hygroskopisch, wohl aber scharf getrocknete Steinkohlen.

Eine genaue Wasserbestimmung der Brennstoffe wird dann nöthig, wenn es sich um Ausführung vollständiger Analysen handelt, wo also nicht nur möglichst genaues Stimmen der Gesammt-Analysenresultate auf 100 verlangt wird, sondern wo man auch von dem in der Elementaranalyse sehr exact gefundenen Gesammt-Wasserstoff die dem vorhandenen Wasser entsprechende, ebenso genau zu ermittelnde

---

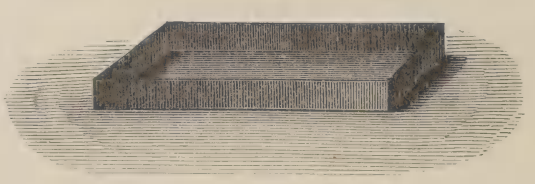
[1]) Man denke beispielsweise an gewisse Sorten Braunkohlen mit bis über 50 Proc. Feuchtigkeit! Für solche Fälle schlägt Binder (Chem. Z. 1888, No. 73) vor, möglichst rasch bei Entnahme der Durchschnittsprobe gut schliessende Gläser mit Feuchtigkeitsproben anzufüllen, oder auch in mit Blech ausgekleideten Kisten ein grösseres Quantum Kohle mitzunehmen und dasselbe, nachdem es gewogen, ausgebreitet liegen zu lassen, bis es gut lufttrocken geworden ist, und den Gewichtsverlust zu bestimmen. Mit dieser Probe ist dann ebenfalls eine Wasserbestimmung bei 100° auszuführen und die Elementaranalyse etc. auf den Gesammtwassergehalt umzurechnen.

[2]) Für viele gleichzeitige Wasserbestimmungen eignet sich sehr gut der geräumige, vom Herausgeber herrührende technische Trockenschrank, der von Dr. Muencke in Berlin zu beziehen und im 3. Bande dieses Werkes näher beschrieben ist.

Menge Wasserstoff abzuziehen hat, um den gefundenen Werth in die bekannte Formel für Berechnung des Heizwerthes einzufügen.

Zu einer solchen genaueren Wasserbestimmung wägt man 3—5 g Substanz in paarweise auf einander geschliffenen, mit einer Klemme versehenen Uhrgläsern von ca. 8—10 cm Durchmesser auf einer feinen chemischen Wage ab, wobei während des zweistündigen Trocknens bei 100° im Trockenschranke (vgl. obige Note) und während des darauf folgenden Erkaltens im Exsiccator das die Substanz enthaltende Glas in dem leeren Ergänzungsglase liegt. Alsdann nimmt man die Uhrgläserpaare der Reihe nach aus den Exsiccatoren, deckt sie wieder luftdicht aufeinander mit Hülfe der Klemme und wägt zurück. Um hierbei Verwechselungen der verschiedenen Klemmen zu vermeiden, wendet man zweckmässig für sämmtliche Uhrgläserpaare nur eine einzige Klemme an, die man während des Stehens der Uhrgläser im Trockenschranke und in den Exsiccatoren im Gehäuse der chemischen Wage aufbewahrt.

Fig. 75.

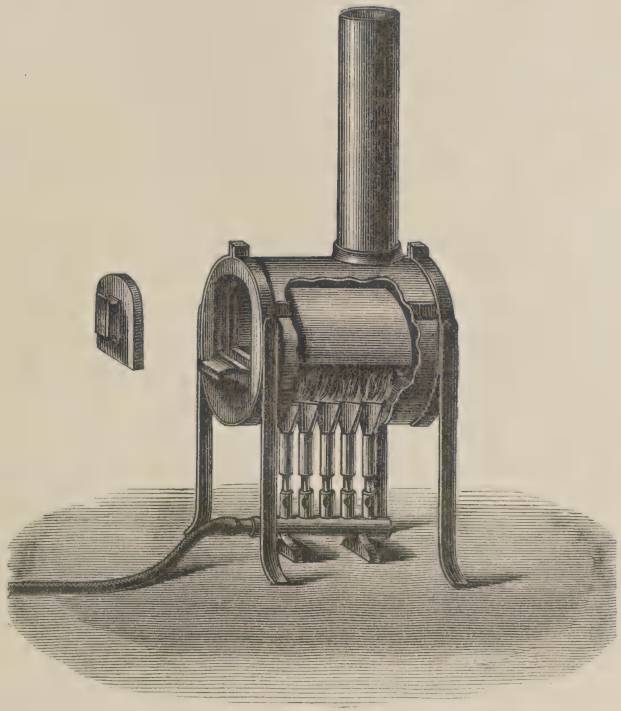


2. **Asche.** Man verwendet hierzu entweder (und am richtigsten) die ursprüngliche, bei der möglichst raschen Probenahme und Zerkleinerung (siehe oben) erhaltene Substanz sammt Feuchtigkeit oder die vorher nach 1 getrocknete Substanz. Zuvor getrocknete Substanz sollte man eigentlich nur bei Bestimmung No. 3 (wirkliche Asche in den Schlacken) anwenden, weil man es hier mit einem durch das sogen. „Löschen“ absichtlich stark mit Wasser befeuchteten Material zu thun hat, bei welchem also einerseits eine regelmässige Wasserbestimmung keinen Sinn hat und andererseits ein Veraschen in diesem feuchten Zustande besondere Unannehmlichkeiten bietet.

Zur Aschenbestimmung von Steinkohlen, Koks etc. wird 1 g Substanz in einer viereckigen, an den Rändern aufgebogenen Einäscherungskapsel von Platin (Fig. 75) abgewogen und in einen in Fig. 76 abgebildeten Muffelofen gebracht. Man kann gleichzeitig etwa 6 solcher Platinkapseln bequem in den Muffelofen stellen. Es wird anfangs langsam und zwar erst dann erwärmt, wenn die Platinkapseln (oder statt deren die Platintiegel, zur Noth auch Porzellanschalen) im Ofen

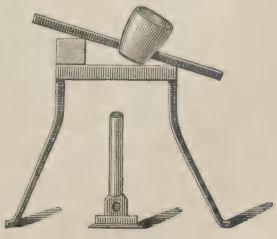
stehen[1]). In der Regel wird die Veraschung in $^3/_4$ bis 1 Stunde beendet sein. Manche Koks jedoch lassen sich ausserordentlich schwer veraschen, so dass auch im Muffelofen die Veraschung zuweilen erst

Fig. 76.



in ca. 2 Stunden (oder darüber) eine vollständige ist. — Um sich zu überzeugen, dass die Veraschung eine vollständige ist, befeuchtet man die erkaltete Asche mit etwas Alkohol. Etwa vorhandene unverbrannte Kohlentheilchen werden alsdann obenauf schwimmen als schwarze Punkte. Man hat in solchem Falle den Alkohol durch vorsichtiges Abdunsten und Abbrennen zu entfernen und das Glühen zu wiederholen, bis der Glührückstand nach Wiederbefeuchten gleichmässig (weiss bis roth) gefärbt erscheint.

Fig. 77.



[1]) Das langsame Erwärmen ist besonders bei Steinkohlen nöthig zur Vermeidung von anfänglichem Spritzen und Zusammenbacken, welch letzteres völlige Veraschung erschwert oder unmöglich macht.

Steht kein Muffelofen zur Verfügung, so verascht man im Platintiegel, wobei man gleichzeitig verhütet, dass die Verbrennungsgase der Lampe in den Tiegel gelangen können. Zu diesem Zwecke wendet man am besten nach Lunge[1]) runde Scheiben von Asbestpappe an, in welche man mit einem scharfen Messer ein für den Tiegel passendes Loch schneidet, durch welches man den Tiegel steckt (Fig. 77). Das Stück Eisen, auf welchem die Asbestscheibe ruht, hat zweckmässig die Dimensionen 60 × 40 × 25 mm. Die Verbrennungsgase sind bei dieser Anordnung gezwungen, sich unter der Asbestscheibe kreisförmig auszubreiten und dann erst an den Rändern derselben in die Höhe zu steigen. Die Verbrennung ist in ca. 2 Stunden beendet.

Auch hier erhitze man die Steinkohlen anfangs nur langsam bei schwacher Flamme, um das Abdestilliren der flüchtigen Producte zu bewirken und ein Verkoken zu vermeiden. Hat man aber einige Zeit bei schwacher Flamme erhitzt, so geht das völlige Veraschen ziemlich rasch bei relativ kleiner Flamme (z. B. in Ermangelung von Gas mit einer Weingeistlampe) von Statten. Man sehe sorgfältig darauf, ob beim Veraschen am Tiegel sich Russ abscheidet. An den Stellen nämlich, wo dieser Russ sich ablagerte, tritt nach Muck[2]) Disgregation des Platins ein und es scheidet sich ein oft mehrere Milligramme betragender schwarzgrauer Beschlag von Platin ab. Da derselbe mit abgerieben wird, so folgt hieraus die Vorsichtsmassregel, den Tiegel nach dem Wägen und Entfernen der Asche stets abermals leer zu wägen, sowie sich Kohle am Tiegel abgeschieden hatte.

Hat man — und in dieser Lage befinden sich nicht wenige Fabriken — weder Steinkohlen-, noch Oelgas zur Verfügung, so ist das Veraschen mit Spirituslampen in Platintiegeln oder Platinschälchen vorzunehmen. Bei Anwendung der letzteren braucht man die oben angeführte Vorrichtung aus Asbestpappe nicht, weil das Schälchen an und für sich schon den directen Zutritt der Verbrennungsgase des Spiritus hindert. Besser und sicherer aber als das Veraschen mit Spirituslampen, was namentlich bei schwer veraschenden Koks seine grossen Schwierigkeiten hat, ist das Verbrennen im Sauerstoffstrome, worauf sich derartige Laboratorien ohne Gas ein für alle Mal zweckmässiger Weise einrichten sollten. Nur ist bei der Verbrennung im Sauerstoff und im Platin- oder Porzellanschiffchen wohl darauf zu achten, dass man das Brennmaterial nur in grobkörniger Form abwägt, indem fein gepulverte Kohlen oder Koks hierbei sofort zusammen-

[1]) Taschenbuch **1883,** 82.

[2]) Post's chem.-techn. Analyse, 1. Aufl. II, S. 19.

backen würden, wodurch eine vollständige Veraschung auch der unteren Schichten unmöglich gemacht würde.

Folgendes aus der Praxis uns mitgetheilte Beispiel möge die Bedeutung des nicht zu feinen Pulvers von Steinkohlen für die Aschenbestimmung veranschaulichen.

Es gab eine feinst gepulverte Kohle bei zwei Bestimmungen:

a) 9,9 Proc., b) 9,5 Proc. Asche.

Dieselbe Kohle, nur gröblich fein gepulvert, lieferte

a) 8,4 Proc., b) 8,4 Proc. Asche.

Diese Zahlen sprechen für sich!

Die Mattkohlen (S. 746) besitzen fast stets mehr Asche (und disponiblen Wasserstoff) als die Glanzkohlen. Bei den Koks sind die äusseren Schichten der Säulen in Folge Abbrandes oft aschenreicher als die inneren. Wollte man also beim Pulverisiren der Koksproben stets nur die abgeschlagenen äusseren Theile nehmen, so würde man zu hohe Resultate erhalten.

Die Bestimmung der Asche in den Koks ist nach einem mit Bl. gezeichneten Mitarbeiter der „Chemiker-Zeitung“ (1888, 494) mit einem principiellen Fehler behaftet; man erhält zu hohe Resultate, weil die in der Asche[1]) sich findende SiO_2 und das Fe_2O_3 ursprünglich zum Theil als Siliciumeisen und metallisches Eisen im Koks vorhanden sind.

Manche Koks veraschen ausserordentlich schwierig. Steht kein Muffelofen und kein Leuchtgas zur Verfügung, so hat man dann oft geradezu einen vollen Tag und darüber mit der Spirituslampe bis zur erzielten Gewichtsconstanz zu erhitzen. Aus derartigen Calamitäten heraus sind Vorschläge, wie von Stolba und Kassner[2]), durch Zusatz von feingepulvertem Silber die Einäscherung von Koks und Graphit zu beschleunigen, hervorgegangen.

Eine von Binder benutzte Esse zur gleichzeitigen Aschenbestimmung mehrerer Einzelproben findet sich im 3. Bd. dieses Werkes beschrieben und abgebildet.

3. **Wirkliche Asche in der „praktischen Asche“ (Schlacke).** Die durch die Roststäbe der Feuerungen von Dampfkesseln, Trocken-, Calciniröfen etc. fallende „praktische“ Asche oder Schlacke ist weit davon entfernt, völlig verbrannt zu sein. So können die Dampfkesselfeuerungen eine Schlacke liefern, welche (im getrockneten Zustande) noch über 10 Proc. unverbrannte Kohle enthalten. Oft noch beträcht-

[1]) Aschenanalysen von Kohlen und Koks sind im 3. Bande dieses Werkes mitgetheilt.

[2]) Vergl. Pharm Z. **1888,** 766.

licher, namentlich bei nachlässiger Führung des Feuers, ist der Gehalt an unverbrannter Kohle in Feuerungen von Calcinir- und Trockenöfen etc.

Es ist desshalb die Bestimmung dieses Kohlenverlustes eine wichtige und in wohlgeleiteten Fabriken öfters ausgeführte Operation. Man sammelt sich eine grössere Durchschnittsprobe der während ca. 12 Stunden fallenden Asche, pulvert und trocknet dieselbe und verascht 1 g.

Der Feuchtigkeitsgehalt der praktischen Asche interessirt den Fabrikanten nicht, weil derselbe je nach den äusseren Umständen (zufälliges oder absichtliches Bespritzen der Schlacke mit Wasser und dergl.) sehr variirt. Man nimmt desshalb die Aschenbestimmung der Schlacke stets mit der zuvor getrockneten Substanz vor.

4. **Schwefel.** Es ist das Verdienst des kürzlich verstorbenen bekannten Steinkohlen-Chemikers Muck[1]), die weitverbreitete Annahme widerlegt zu haben, dass der Schwefelgehalt der Steinkohle, wenn nicht ausschliesslich, so doch in den meisten Fällen von beigemengtem Schwefelkiese herrühre. Nahezu alle Steinkohle enthält vielmehr nach Muck organischen Schwefel, dessen directer Nachweis zwar bis jetzt nicht gelang, dessen Vorhandensein jedoch in allen Fällen ausser Zweifel steht, wo das in der Asche der Kohle enthaltene Eisen gar nicht ausreicht, um mit dem Schwefel Schwefelkies (FeS_2) zu bilden. Aus dem Schwefelgehalte der Kohle an und für sich lässt sich noch keineswegs ein Schluss auf den zu erwartenden Schwefelgehalt der daraus gewonnenen Koks ziehen. Man darf niemals hoffen, aus schwefelarmer Kohle auch einen schwefelarmen Koks zu erzielen, sobald die Asche dieser Kohle an Kalk und Magnesia, namentlich aber an Eisen, mit einem Worte an solchen Metallverbindungen reich ist, welche bei der im Koksofen erfolgenden Reduction zu Metallen den ausgetriebenen Schwefel unter Bildung von Metallsulfüren binden. Es erhellt hieraus die erhöhte Bedeutung, welche in neuester Zeit Analysen von Steinkohlenaschen[2]) beanspruchen dürfen.

Neben Muck's Darlegungen haben namentlich auch von Blum[3]) mitgetheilte Beobachtungen die Aufmerksamkeit auf den organischen Schwefel der Steinkohle gelenkt. Blum fand nämlich in der beim Betrieb auf Giessereiroheisen abfallenden Schlacke stets mehr Schwefel, als sich nach der Berechnung der Beschickung ergab, wobei noch zu bemerken ist, dass er ursprünglich den Schwefel nur auf nassem Wege

---

[1]) Stahl und Eisen **1887,** 468; Dingl. **266,** 33.

[2]) Siehe im 3. Bande dieses Werkes.

[3]) Z. anal. Ch. **1888,** 445.

(mittelst der Kaliumchlorat- und der Bromsalzsäure-Methode, siehe beide S. 763) bestimmte. Es war dann der organische Schwefel nicht mitbestimmt worden, derselbe kam aber in der Schlacke an Metalle gebunden (nach den oben erwähnten Darlegungen Muck's) zur Geltung.

Man wird also in den Steinkohlen dreierlei Arten von Schwefelverbindungen zu unterscheiden haben: a) Metallsulfüre (Schwefeleisen, Schwefelcalcium etc.), b) organischen Schwefel und c) in Form von (Calcium-) Sulfat. Es ist in der neuesten Zeit analytischer Usus geworden, neben der Gesammt-Schwefelbestimmung auch noch häufiger wie früher (aus den oben entwickelten Gründen) die Bestimmung des Schwefels der Metallsulfüre vorzunehmen, d. h. man bestimmt im letzteren Falle durch eine der Methoden auf nassem Wege strenge genommen: Schwefel der Metallsulfüre + des Calciumsulfates, wobei man aber von einer weiteren Einzelbestimmung des Calciumsulfates[1]) Abstand nimmt.

Ueber die Schädlichkeit der schwefligen Säure in den Rauchgasen etc. für die Vegetation siehe den Anhang dieses Abschnittes. Nach Thiersch[2]) sollen durch schweflige Säure die äusseren Dampfkesselwandungen stark angegriffen werden. Bei Einwirkung von Wasserdampf kann sich dann Schwefelsäure bilden, welche die Kesselbleche zerstört.

Erwähnt sei hier noch, dass Stolba[3]) das schon auf S. 759 erwähnte Princip des Veraschens von Kohle und Koks mit Zusatz von Silberpulver auch auf die Schwefelbestimmung beider Brennstoffe ausgedehnt hat, indem er 1 g des sehr fein zerriebenen Brennstoffes mit 1 g Silberpulver und 1 g reinen Kaliumbicarbonats unter öfterem Durchrühren mittelst dicken Platindrahtes über der Berzeliuslampe so lange erhitzt, bis in dem entstandenen gelben Pulver auch mit der Lupe keine unverbrannten dunkleren Theilchen mehr wahrzunehmen sind (was für Steinkohle 20—25, für Koks 30—40 Minuten dauert). Hierauf erwärmt er den Rückstand mit Ammoniumnitrat, fügt nach dem Erkalten im Kolben Salzsäure hinzu und bestimmt den Schwefel auf gewöhnliche Weise. Das gebrauchte Silberpulver wird mit Salzsäure behandelt, mit Lauge und Zucker gekocht, wieder ausgelaugt, geglüht und in einer Reibschale zerrieben, worauf es von Neuem benutzt

[1]) Man würde zur Bestimmung des Schwefels des Calciumsulfates eine grössere Menge Kohle zu veraschen (siehe bei „Phosphor" S. 767), die Asche mit heissem Wasser auszuziehen und die (zur Oxydation von etwa gebildetem Schwefelcalcium) mit etwas Wasserstoffsuperoxyd oder einigen Tropfen Brom gekochte und mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Chlorbarium zu fällen haben.

[2]) Metallarbeiter **1886,** 385.

[3]) Listy Chemické **1888,** 203 nach Chem. Z. Rep.

werden kann. Die Resultate sollen nach Stolba (Herausgeber hat darin keine eigene Erfahrung) ganz correct sein.

Es hat sich in der Praxis herausgestellt, dass die Bestimmung des Gesammtschwefels und des Metallschwefels von Steinkohlen und Koks am besten für beide Brennstoffe nach besonderen, nicht gemeinsamen Methoden vorgenommen wird.

a) **Steinkohle.** *α*) Gesammtschwefel wird nach der Methode von Eschka[1]) bestimmt. 1,000 g fein gepulverter Kohle wird mit 2,000 g eines innigen Gemisches von 2 Th. gutgebrannter reiner Magnesia und 1 Th. wasserfreiem, reinem Natriumcarbonat[2]) im Platintiegel mittelst eines sehr dicken Platindrahtes oder dünnen Glasstabes gemengt. Man giebt dem Tiegel hierauf die in Fig. 77 S. 757 bezeichnete schiefe Lage mittelst der auf dem Eisenstück ruhenden durchlochten Asbestplatte und erhitzt ihn ohne Deckel so, dass nur die untere Hälfte in's Glühen kommt. Unter öfterem Umrühren mit einem sehr dicken Platindraht wird das Erhitzen etwa 1 Stunde fortgesetzt. Die Beendigung der Verbrennung giebt sich von selbst durch den Uebergang der grauen Farbe in ein bleibendes Hellgelblich, Hellröthlich oder Hellbräunlich zu erkennen. Nun bringt man den erkalteten Tiegel sammt Inhalt in ein Becherglas, bedeckt letzteren mit Wasser, kocht die Schmelze allmählich unter wiederholtem, neuem Zusatze von Wasser aus, setzt Bromwasser bis zur schwach gelblichen Färbung hinzu, erwärmt zur Oxydation etwa noch vorhandener Sulfide, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, kocht die nunmehr tief dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit unter dem Abzuge auf einem Drahtnetze bis zur Farblosigkeit[3]) und fällt die klare Flüssigkeit mit Chlorbarium.

β) Metallschwefel. Man wendet das Verfahren von Drown[4]) an. Derselbe benutzt eine gesättigte Lösung von Brom in Natronlauge von 1,25 spec. Gewicht, der noch so viel Natron zugesetzt ist, dass dieselbe kein freies Brom mehr abgiebt. Mit 10 ccm dieser Flüssigkeit wird die sehr fein pulverisirte Substanz befeuchtet, erhitzt und das Ganze dann mit Salzsäure eben angesäuert. In Zeiträumen von ungefähr 10 Minuten giebt man nun noch zweimal je 20 ccm der Bromlösung hinzu und säuert dazwischen jedesmal wieder mit Salz-

[1]) Z. anal. Ch. **13,** 344.

[2]) Selbstverständlich hat man einen etwaigen äusserst geringen Schwefelsäuregehalt dieser Mischung quantitativ zu ermitteln und als Schwefel in Abzug zu bringen.

[3]) Nach Lucion (Chem. Z. **1888,** 427) wäre ein Verjagen des Broms nicht nöthig (siehe auch Z. anal. Ch. **1890,** 138).

[4]) Chem. N. **43,** 89.

säure an. Die Flüssigkeit soll heiss gehalten werden. Nach dem letzten Ansäuern wird zur Trockene verdunstet, im Luftbade bei 110 bis 115° (oder auf einer Asbestplatte) zur Ueberführung der Kieselsäure in den unlöslichen Zustand getrocknet, mit Salzsäure in bekannter Weise aufgenommen und das Filtrat mit Chlorbarium gefällt.

Das Verfahren empfiehlt sich besonders für Steinkohle.

b) **Koks.** *α*) Gesammtschwefel. Man wendet nach dem Vorschlage von Blum (S. 760) die Methode von Crossley an. In einer grossen Platinschale werden 1 g feingepulverte Koks mit der 30fachen Gewichtsmenge eines ganz trockenen Gemisches von 16 Th. (zur Verlangsamung der Verbrennung und Vermeidung von Verpuffung zugesetzten) Chlornatrium, 8 Th. Kaliumnitrat und 4 Th. Natriumcarbonat innig gemengt und bei allmählich gesteigerter Hitze geglüht, bis die Schmelze ruhig fliesst. Die erkaltete Schmelze wird mit salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, zur Zersetzung der Nitroverbindungen in einer Abdampfschale mit concentrirter Salzsäure zur Trockene verdampft, wieder in Salzsäure und Wasser gelöst und die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit Chlorbarium gefällt.

β) Metallschwefel. Zu seiner Ermittelung wendet Blum (l. c.) entweder die Kaliumchlorat-Methode oder die Bromsalzsäure-Methode an. Nach ersterer kocht man 3 g fein zerriebene Koks längere Zeit mit 200 ccm einer 10 proc. Lösung von reinem Kaliumchlorat (S. 208 u. 493) und 100 ccm concentrirter Salzsäure, nimmt den durch Verdampfen auf dem Wasserbade erhaltenen Trockenrückstand in verdünnter Salzsäure auf, verdünnt mit Wasser und fällt das Filtrat mit Chlorbarium. Bei der letzteren Methode werden 3 g feingepulverte Koks zunächst mit 100 ccm Bromsalzsäure (einer gesättigten Lösung von Brom in concentrirter Salzsäure) digerirt, hierauf längere Zeit gekocht, verdampft und im Uebrigen, wie oben bei der Kaliumchlorat-Methode beschrieben, verfahren. Aus einer im 3. Bande dieses Werkes mitgetheilten Tabelle ist zu ersehen, dass der organische Schwefel in Koks oft bedeutend im Verhältniss zum Metallschwefel überwiegt.

Noch sei hier zum Schlusse darauf aufmerksam gemacht, dass man bei Schwefelbestimmungen in Kohlen und Koks entweder eine Spirituslampe oder die bekannte auf S. 757 beschriebene und abgebildete einfache Vorrichtung, welche wenigstens den directen Zutritt der schwefelhaltigen Verbrennungsgase der Bunsen'schen Lampe abhält, anwenden oder dass man nach dem Vorschlage von Rothe[1]) die Schwefelbestimmung der Kohlen in dem Muffelofen (S. 757) und (an

[1]) Mitth. d. Kgl. techn. Versuchsanst. z. Berlin **1891**, 107.

Stelle der jetzt so theueren Platintiegel!) in Porzellantiegeln vornimmt, unter welchen Umständen die Verbrennung der Kohle schon in einer schwachen halben Stunde beendet ist.

E. v. Meyer[1]) fand bei Bestimmung des Gesammtschwefels von Braunkohle unter Anwendung einer Leuchtgasflamme zum Erhitzen des Tiegels so widersprechende Resultate, dass die Vermuthung nahelag, es sei eine grössere Menge Schwefelsäure während des längeren Abdampfens der Flüssigkeit in letztere gelangt. In der That constatirte er, dass beim Verdampfen von 2 l reinem, destillirtem Wasser in einer Porzellanschale auf hohem Wasserbade mit Bunsenbrenner in 6 Stunden (bis zur Concentration von 50 ccm) gefunden wurden: a) 0,0146 g, b) 0,0106 g SO_3!

5. **Koksausbeute der Steinkohlen.** 1 g feingepulverte Steinkohlen (bei stark sich aufblähenden Kohlen nimmt man noch weniger) werden in einem möglichst neuen (weil alsdann am dichtesten schliessenden) Platintiegel mit glatten Wänden und von ca. 35, mindestens aber 30 mm Höhe (letztere Zahl ist für stark backende Kohlen aber schon zu niedrig) abgewogen, der Tiegel wird auf ein dünnes Platin-Drahtdreieck derart gebracht, dass sein Boden 3 cm von der Brennermündung entfernt ist. Es wird nun bei dicht aufgelegtem Tiegeldeckel von Anfang an stark erhitzt. Der hierzu angewendete, mit Schornstein versehene Bunsen'sche Brenner muss eine Flamme von nicht unter 18 cm Höhe haben. Man erhitzt so lange, bis zwischen Deckel und Tiegelwand eben keine hellleuchtende Flamme mehr sichtbar ist, was $1^1/_2$—2 Minuten (vom Beginn des Erhitzens an gerechnet) dauern wird. Der russartige Beschlag, welcher sich auf der unteren und oberen Seite des Tiegeldeckels ansetzt, wird mitgewogen. Man sehe sich genau die äussere Beschaffenheit des Koksrückstandes unter Zuhilfenahme der auf S. 747 mitgetheilten Tabelle an.

Nur wenn man genau nach dieser (von Muck gegebenen) Vorschrift arbeitet, erhält man befriedigende und untereinander leidlich (auf etwa 0,2—0,4 Proc.) übereinstimmende Resultate.

Praktiker pflegen von der bei dieser Tiegelprobe erhaltenen Koksausbeute rund 5 Proc. abzuziehen und die nunmehr resultirende Zahl als annähernd zu erzielende „praktische Koksausbeute“ anzusehen.

Man mache die Bestimmung der Koksausbeute stets doppelt und stelle die Anforderung, dass beide Bestimmungen mindestens auf 0,4 Proc. genau untereinander übereinstimmen, widrigenfalls der Versuch doppelt zu wiederholen ist.

---

[1]) J. pr. Ch. **1890**, 270.

Muck[1]) theilt nach einer Classification von Schondorff folgende Minimal- und Maximalwerthe für Saarkohlen mit:

	Koksausbeute
Backkohlen	60·93—71·80
Backende Sinterkohlen . . .	60·35—70·66
Sinterkohlen	56·44—74·76
Gesinterte Sandkohlen . . .	59·89—71·02
Sandkohlen	59·34—81·95

Im Allgemeinen gehören die Kohlen des Saarbeckens zu den die allerniedrigste, die Ruhrkohlen zu den die höchste Koksausbeute gebenden.

Weitere Angaben über Koksausbeuten finden sich im 3. Band dieses Werkes.

Die Koksausbeute und die Beschaffenheit des Koksrückstandes gestattet, einen Schluss auf Art und Verwendbarkeit der betreffenden Steinkohle zu ziehen. So wird eine Kohle mit hoher Koksausbeute selbstredend sehr geeignet für Kokereien, eine solche mit weniger Koksausbeute mehr geeignet für Gaserzeugung sein.

6. **Stickstoff.** Durch die neuerliche Entwickelung der Kohlendestillation in Oefen und durch die in der Praxis nunmehr seit einer Reihe von Jahren bewährten ersten Versuchsverfahren, die Verkokung mit gleichzeitiger Gewinnung des Ammoniaks und Theers zu verbinden, ist die Bestimmung des Stickstoffs in Kohle und Koks von erhöhter Bedeutung geworden.

Schmitz[2]) wendet hierfür die Kjeldahl'sche Methode in ihrer Modification von Stutzer und Reitmair an.

a) Für Steinkohle. 0,8—1,0 g sehr fein gepulverte, in einem Substanzröhrchen abgewogene Kohle wird in einem etwa 150 ccm fassenden Kochkölbchen aus gut gekühltem Kaliglase mit 1 g fein zerriebenem, auf nassem Wege bereitetem, in einem kleinen Bechergläschen abgewogenem Quecksilberoxyd und 20 ccm conc. Schwefelsäure zusammengebracht und zuerst ca. 1 Stunde (bis das stärkere Schäumen und Rauchen vorüber) auf Asbestplatten, dann ca. 1—2 Stunden (bis die Farbe der Flüssigkeit die vollendete Zersetzung unverkennbar anzeigt) auf Drahtnetzen in lebhaftem Sieden unter dem Abzuge erhalten. Alle Kohlenarten, selbst Anthracit, haben sich in dieser Zeit klar aufgelöst. Der erkaltete Kohleninhalt wird in einen etwas Wasser enthaltenden und in kaltem Wasser stehenden, etwa $^3/_4$ l fassenden Kolben gespült. Darauf werden 120—140 ccm reine

[1]) „Chemie der Steinkohle" **1891,** 16.

[2]) Z. anal. Ch. **1886,** 314.

Natronlauge von 30—32° Bé. (erhalten durch Auflösen von etwa 310 g Aetznatron in Stangen zu 1 l) und dann 35 ccm einer Lösung von gelbem Schwefelnatrium (etwa 40 g im l enthaltend), resp. 50 ccm Schwefelkalium, endlich zur Verhütung des Stossens ein kleines Stückchen Zink zugesetzt und 20—30 Minuten lang in dem von Stutzer angegebenen Apparate destillirt. Das Anbringen des zwischen Kolben und Kühler befindlichen Aufsatzstückes (eines Tropfenfängers) zur Vermeidung des Uebers pritzens alkalischer Flüssigkeit lässt sich auch, wie ich auf S. 322 dieses Bandes gezeigt habe, ohne jegliches Bedenken durch Wahl eines sehr geräumigen und hohen Destillationskolbens umgehen. Die vorgelegten 30 ccm $^1/_{20}$ Normalschwefelsäure werden mit $^1/_{20}$ Normal-Barytwasser (vgl. S. 160) und Rosolsäure als Indicator zurücktitrirt. Oder man verdünnt die auf S. 154 dieses Bandes besprochene Schwefelsäure und Sodalösung auf das Zehnfache, bringt zur Titerstellung 50 ccm Wasser in eine Tasse (wie sie beim Titriren der Soda — S. 381 — üblich) oder Porzellanschale, setzt 3 Tropfen Methylorange (1 : 1000) hinzu, macht mit einem in die Säure getauchten und dann wieder abgetropften dünnen Glasstab die Flüssigkeit ganz schwach sauer (Prüfung mit empfindlichem neutralen Lackmuspapier, S. 146), setzt alsdann 50 ccm der zehnfach verdünnten Sodalösung hinzu und titrirt mit der zehnfach verdünnten Schwefelsäure. Hat man nicht genau 50 ccm der letzteren verbraucht, so vermerkt man die gefundene Zahl auf der Flasche. Bei der Destillation des Ammoniaks legt man in den Tassen 50 ccm mit 3 Tropfen Methylorange gefärbtes und (wie oben beschrieben) genau neutralisirtes Wasser und 50 ccm der zehnfach verdünnten Schwefelsäure vor, lässt nach beendeter Destillation abkühlen und alsdann 50 ccm zehnfach verdünnte Sodalösung hinzufliessen, deren Ueberschuss man mit zehnfach verdünnter Schwefelsäure, unter Zuhülfenahme von empfindlichem Lackmuspapier zurücknimmt.

b) Für Koks. 0,5—0,7 g sehr fein gepulverter und durch feine Leinwand gebeutelter Substanz werden mit 1 g fein zerriebenem Quecksilberoxyd und 20 ccm conc. Schwefelsäure wie bei Kohle beschrieben behandelt. Nach einstündigem Kochen setzt man dazu portionenweise 1 g Quecksilberoxyd und darauf ebenfalls in kleinen Mengen 2 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat zur heftig siedenden Flüssigkeit. Häufiges Umschwenken des Kolbens ist nothwendig, damit die stets an der Glaswandung sich hinaufziehenden, feinen Kokspartikel der Einwirkung der Agentien nicht entzogen bleiben. Der grösseren Menge Quecksilberoxyd entsprechend ist natürlich die doppelte Menge (70 ccm) Schwefelnatriumlösung (4 : 100) anzuwenden. Die Destillation und Titration ist genau wie sub a) geschildert. Bei

der Ausführung dieser Stickstoffbestimmung hat man folgende Koksarten zu unterscheiden:

1. Koks, den man sich im Kleinen im Platintiegel darstellt.
2. Koks aus Koksöfen von 24 stündiger Charge.
3. Koks von 48 stündiger oder noch längerer Chargendauer (Patentkoks).

Koks 1[1]) schliesst sich schon nach der vom Verfasser für Steinkohle angegebenen Methode völlig auf, Koks 2 wird nach dem soeben beschriebenen Verfahren bestimmt. Jedoch erzielt man schon hier keine vollständige Aufschliessung; die erhaltenen Resultate weichen aber doch nur höchstens um 0,10—0,15 Proc. von der Wirklichkeit ab. In Koks 3 aber lässt sich nur selten eine annähernd richtige Stickstoffbestimmung nach dieser Methode erzielen.

7. Phosphor. Die Bestimmung desselben in Steinkohlen und Koks wird neuerer Zeit häufig ausgeführt, da man bei der Herstellung von Stahl den möglichsten Ausschluss alles phosphorhaltigen Materiales verlangt. Man ermittelt den Phosphorgehalt stets in der Asche, nicht im ursprünglichen Brennmaterial. Zunächst äschert man so viel Kohle oder Koks ein, dass man 1—2 g Asche erhält. Die Einäscherung geschieht am besten im Muffeloffen (Fig. 76 S. 757), in dessen Muffel man die zu veraschende Substanz auf einem Stück Platinblech mit aufgebogenen Rändern einführt. 1—2 g der Asche werden in einer Porzellanschale längere Zeit mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade digerirt, wodurch — auch wenn der augenscheinlich stark eisenhaltige Rückstand ein Ungelöstbleiben von Eisenphosphat befürchten zu lassen scheint — nach Versuchen von Muck stets die Phosphorsäure quantitativ in Lösung geht. Alsdann verdampft man zur Trockne. Den Rückstand befeuchtet man mit Salzsäure, nimmt mit 100—150 ccm Wasser auf, erwärmt auf dem Wasserbade, filtrirt in eine zweite Porzellanschale und verdampft unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure bis nahe zur Trockne. Man nimmt mit salpetersäurehaltigem Wasser auf und fällt die in ein Becherglas gebrachte Flüssigkeit mit Molybdänlösung. Den Niederschlag (über dessen Behandlung man im Abschnitte „Handelsdünger“ S. 574 nachlesen wolle) wäscht man mit einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Ammoniumnitrat (2 Th.

[1]) Wie aus den auf S. 760 gemachten Darlegungen hervorgeht, kann man niemals den zu erwartenden Schwefelgehalt von Koks aus dem genau ermittelten Schwefelgehalt der zu ihrer Gewinnung verwendeten Steinkohlen mit Sicherheit berechnen, man muss also entweder das Ergebniss eines grösseren Probeversuches abwarten oder im Laboratorium kleine Tiegelproben nach No. 5, S. 764 anstellen und in dem so erhaltenen Koks, der also seine nicht unwichtige Rolle (hier als Koks I classificirt) spielt, den Schwefel nach S. 763 ermitteln.

Ammoniumnitrat auf 20 Th. Wasser und 1 Th. Salpetersäure) aus, bis das Waschwasser mit Ferrocyankalium kaum mehr gefärbt wird und verfährt in bekannter Weise weiter.

8. **Die Elementaranalyse** ergänzt die schon auf Grund der Verkokungsprobe gewonnene Einsicht in die Natur der betr. Steinkohle. Hat man Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt und den Sauerstoff durch Differenz (unter Berücksichtigung der sub 1, 2, 4 und 6 erhaltenen analytischen Daten) ermittelt, so zieht man von der ganzen Menge des Wasserstoffes eine Menge ab, welche gleich $^1/_8$ des vorhandenen Sauerstoffes ist. Der übrig bleibende Wasserstoff ist der sog. disponible und für die Beurtheilung der Kohle von grosser Wichtigkeit. Je mehr disponiblen Wasserstoff eine Kohle enthält, desto reichere Gasentwickelung und einen desto geringeren Koksrückstand wird sie beim Erhitzen unter Luftabschluss liefern.

Die Menge des vorhandenen Sauerstoffes beeinflusst die Vergasung bei Luftabschluss in der Regel weit weniger als der disponible Wasserstoff. Denn 4 Th. des letzteren, aber erst 32 Th. des ersten vergasen 12 Th. Kohlenstoff (unter Bildung von CH_4 resp. CO_2).

Es wird vielleicht doch nicht ganz überflüssig sein, auf gewisse bei der Elementaranalyse der Brennstoffe zu treffende Anordnungen und Vorsichtsmassregeln einzugehen.

Die Verbrennung wird im Sauerstoffstrome vorgenommen, den man derart regulirt, dass in 10 Secunden etwas 20 Blasen durch die Waschflasche mit Natronlauge gehen. Man vergegenwärtige sich stets, dass die vollständige Verbrennung des gesammten Kohlenstoffs von Koks und kohlenstoffreichen Kohlen durchaus nicht mit spielender Leichtigkeit erzielt werden kann. So leicht man bei accurater Arbeit, namentlich auch sorgfältiger Austrocknung der Verbrennungsröhren[1]) genaue Wasserstoffbestimmungen erzielt, so viele Schwierigkeit bereitet manches Mal eine vollkommen exacte Ermittelung des Kohlenstoffes. Man braucht nur beispielsweise einen Blick auf die von

[1]) Die gebrauchten Verbrennungsröhren werden bekanntlich an einem Ende mit Korkstopfen verschlossen und mit etwa $^4/_5$ Volumen Wasser und $^1/_5$ Volumen starker Salpetersäure, bis ganz oben zur freien anderen Oeffnung angefüllt, einige Tage stehen gelassen. Alsdann giesst man diese Reinigungsflüssigkeit ab, wäscht mit gewöhnlichem, zuletzt destillirtem Wasser aus, lässt letzteres abtropfen, verkorkt wieder das eine Ende und trocknet die Röhre vor der Gebläseflamme, indem man zuerst erstere in der leuchtenden Flamme rasch auf und ab führt bis zum genügenden Heisswerden der Röhre, worauf man rasch an den die Gebläseluft zuführenden Gummischlauch des Gebläsetisches eine einen Meter lange, dünne, saubere und trockene Glasröhre befestigt und nun unter beständigem Auf- und Abbewegen dieser Glasröhre in der Verbrennungsröhre mittelst gleichzeitigen

Scheurer-Kestner (im Bulletin de la société industrielle de Mulhouse) mitgetheilten Elementaranalysen zu werfen, um sich zu überzeugen, dass bei Parallelbestimmungen Differenzen bis $^1/_2$, ja $^3/_4$ Proc. im gefundenen Kohlenstoffe vorkommen können. Nach meinen Erfahrungen — und ich will vorsichtshalber bemerken, dass ich sehr viele „Verbrennungen" hinter mir habe und dabei gewohnt bin, in fast allen anderen Fällen auf 0,1 Proc. stimmende Parallelbestimmungen des Kohlenstoffes zu erzielen — hält es öfters recht schwer, bis auf 0,25 Proc. miteinander stimmende C-Bestimmungen der Steinkohle zu erreichen, ja man muss manches Mal, auch wenn man die Elementaranalyse zwei und drei Mal wiederholt, Differenzen bis 0,5 Proc. constatiren und zwar wohlgemerkt bei gewissenhaftester Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln[1]).

Man wird finden, dass man bei Anwendung eines Platinschiffchens und äusserst feingepulverter Kohle eher schlechtere Kohlenstoffbestimmungen erhält, als bei Anwendung eines Porzellanschiffchens und einer mässig fein gepulverten Substanz. Diese Erscheinung findet dadurch ihre Erklärung, dass der Sauerstoff im ersteren Falle wegen der grösseren Anfangstemperatur der Verbrennung und der feineren Zertheilung der Kohle zu stürmisch auf letztere einwirkt, wodurch ein die nachherige quantitative Verbrennung derselben erschwerendes Zusammenbacken nur zu häufig eintritt. Aus demselben Grunde ist ja auch allgemeine Vorschrift, Aschenbestimmungen von Kohlen niemals mit ganz fein gepulverter Substanz oder gar mit solcher im Sauerstoffstrome vorzunehmen.

Hat man ein Verbrennungsrohr von etwa 90 cm Länge, das zu beiden Seiten etwa 8 cm aus dem Verbrennungsofen herausragt, so verwende man zusammen etwa 4 cm Länge für den Asbestpfropfen-Abschluss am rechten und linken Ende der Röhre, ferner lasse man auf der Seite, wo der Sauerstoffstrom eintritt, nach dem Asbestpfropfen zunächst einen etwa 15 cm freien Raum, dann kommt das ca. 8 cm lange Porzellanschiffchen mit der mässig fein gepulverten Substanz (ca. 0,10—0,15 g bei gewöhnlicher Kohle, ca. 0,15—0,20 g bei stark aschenhaltiger Steinkohle oder stark wasserhaltiger Braunkohle), hierauf (gegen das andere Ende) eine mehr oder weniger lange

---

Tretens des Blasebalges die Verbrennungsröhre (unter 1—2 mal wiederholtem Anwärmen derselben in der leuchtenden Flamme) vollkommen austrocknet. Nun wird auch das andere Ende rasch mit einem Korkstopfen geschlossen und alsdann sofort die eben (event. mittelst Handtuches) anfassbare Röhre für die Verbrennung beschickt.

[1]) Vergl. Hempel's identische Erfahrungen (Z. angew. Ch. **1892,** 393).

Schicht Kupferoxyd[1]) und schliesslich noch für denjenigen, der gern sein chemisches Gewissen beruhigt, 2—3 Stücke chromsauren Bleies[2]).

Zum Waschen des Sauerstoffstromes benutze man vier Flaschen. Zunächst (gegen den Gasometer) eine Natronlauge von 30—32° Bé. enthaltende Waschflasche, die zugleich zur Beobachtung der richtigen Geschwindigkeit des Gasstromes (20 Blasen in 10 Secunden) dient, hierauf zwei Flaschen, deren untere Hälfte Stangen von Aetznatron und deren obere grössere Stücke von Chlorcalcium und etwas Watte enthält, endlich eine mit conc. Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke enthaltende Flasche. Die Aufstellung dieser Flaschen hat die be-

---

[1]) Bei einer sorgfältig ausgeführten Verbrennung müssen die Zahlen für Wasserstoff unbedingt befriedigende Uebereinstimmung zeigen. Wenn man so häufig in den Fachjournalen das Gegentheil bei den mitgetheilten Analysenresultaten liest, so beweist dies unbedingt, dass entweder die Verbrennungsröhre nicht sorgfältig genug ausgetrocknet (S. 768 Nota 1) oder vor erneuter Wasseranziehung geschützt war oder dass wasserhaltiges Kupferoxyd benutzt wurde. Man hat letzteres bis etwa 15 Minuten vor Beschicken der Röhre in einem Kupfertiegel mittelst Dreibrenners zu glühen, dann in einem Glaskasten (beschrieben im 3. Bd.) bedeckt vorläufig abkühlen zu lassen und noch heiss in einen mit Handtuch umwickelten birnenförmigen Glaskolben zu füllen und letzteren sofort mit einem mit langer, Chlorcalcium und Aetzkali enthaltender Glasröhre armirten Gummistopfen zu schliessen. Aus dieser „Birne“ füllt man das Kupferoxyd noch vollkommen warm (so dass man die Birne nur mit einem Handtuche umwickelt halten kann) in die Verbrennungsröhre. Bei Beobachtung dieser und der sonstigen selbstverständlichen Cautelen weisen die Wasserstoffbestimmungen meist nur unter 0,1 Proc. betragende Differenzen auf.

[2]) Während man ganz unbedenklich das Vorlegen eines Silberbleches oder einer Kupferspirale bei dem geringen Chlor- und Stickstoffgehalte vernachlässigen kann, ist nach Fischer (Chem. Technologie der Brennstoffe **1880**, 128) bedenklicher der Schwefelgehalt der Steinkohlen, welcher nach öfters gehörter Ansicht als schweflige Säure und Schwefelsäure entweichend das Chlorcalcium und selbst die Kalilauge verunreinigen und beschweren soll. Nach Fischer's Erfahrungen ist ein solcher Fehler nicht zu befürchten, namentlich wenn man den vorderen Theil der Kupferoxydschicht nur zur schwachen Rothglut erhitzt. Bei der Verbrennung von 300 mg einer Kohle mit 2,6 Proc. schädlichem Schwefel waren z. B. die aus dem Verbrennungsrohre, welches bereits zu wenigstens 20 Kohlenanalysen gedient hatte, entweichenden Gase völlig frei von derartigen Schwefelverbindungen, diese somit vom Kupferoxyd zurückgehalten. Es genügt daher, nach 20 oder 30 Verbrennungen neues Kupferoxyd zu nehmen, oder doch das alte durch heftiges Glühen im hessischen Tiegel, etwa unter Mitwirkung von kohlensaurem Ammoniak, wieder brauchbar zu machen. Nur bei stark schwefelhaltigen Kohlen, z. B. Anthracit, dürfte es sich empfehlen, eine Schicht chromsaures Blei oder geschmolzenes Kaliumbichromat vorzulegen, diese aber bei der Verbrennung nur schwach zu erwärmen.

kannte, über das Kreuz gehende Anordnung im Viereck in Form eines auf einer hölzernen Unterlage tragbaren Gestelles.

Hat man nun mit der Elementar-Analyse, die sich event. auch noch auf den aus der Kohle im Laboratorium hergestellten Koks zu erstrecken hat, die vollständige quantitative Ermittelung der Einzelbestandtheile einer Kohle vorgenommen, so handelt es sich um die Frage, wie diese analytischen Resultate gewohnheitsgemässen Ausdruck in wissenschaftlichen Abhandlungen, technischen Gutachten u. dgl. finden.

Man hat da zunächst anzugeben I. die chemische Zusammensetzung der „Rohkohle" (also Angabe der gefundenen Procente C, H, O, S, N, Wasser und Asche).

II. Die chemische Zusammensetzung der „reinen Kohlensubstanz" erfährt man durch einfache Umrechnung nach Abzug von Wasser und Asche. Um sich von den oft sehr von Zufälligkeiten abhängenden Einflüssen des Wassers und der Asche zu befreien, ist die Umrechnung auf „reine Kohlensubstanz" ein wichtiges Hülfsmittel bei vergleichenden Untersuchungen verschiedener Kohlensorten u. dgl.

III. giebt man, falls man die schon oben erwähnte ergänzende Elementaranalyse der verkokten Steinkohle vorgenommen hat, die Ausbeute der Rohkohle an Koks, fixem und flüchtigem Kohlenstoff an. (Vgl. die beiden auf S. 749 citirten Analysen von Scheurer-Kestner.)

IV. Die Ausbeute „reiner Kohlensubstanz" an Koks und flüchtigen Kohlenbestandtheilen.

V. Die Zusammensetzung von 100 Th. flüchtigen Bestandtheilen an C, H, N und O + S. Selbstverständlich gehören derartige eingehende Kohlen-Untersuchungen mehr der wissenschaftlichen Forschung an, welche ja allerdings auch in technischen Laboratorien nicht ganz ausgeschlossen ist.

9. **Der Heizwerth.** a) Berthier's Probe. Dieselbe beruht auf der (unrichtigen) Voraussetzung, dass die bei der Verbrennung eines Brennstoffes erzeugte Wärme direct proportional der Menge des verbrauchten Sauerstoffes sei. Glüht man also den Brennstoff mit Bleiglätte gemischt, so wird die reducirte Menge Blei als dem absoluten Wärmeeffect des Brennmaterials proportional angenommen. Diese Voraussetzung ist eine irrige, denn 2 H verbinden sich mit 16 O zu H_2O und 12 C mit 32 O zu CO_2. Es entsprechen also 32 Gewichtstheile verbrauchten Sauerstoffes 12 Gewichtstheilen Kohlenstoff und 4 Gewichtstheilen Wasserstoff, d. h. 1 Th. Wasserstoff reducirt so viel Bleioxyd wie 3 Th. Kohlenstoff. Da der absolute Wärmeeffect des Wasserstoffes 34500, der des Kohlenstoffes 8000 Calorien ist, so

entspricht die gleiche Menge reducirten Bleies einer Verbrennungswärme des Wasserstoffes von $1 \times 34{,}5 = 34{,}5$ und einer solchen des Kohlenstoffes von $3 \times 8 = 24$. Bei wasserstoffreicheren Brennmaterialien fallen also die Resultate zu niedrig aus. Ausserdem ist auch der Einfluss der reducirenden Gase des Ofens auf die Glätte nicht zu vermeiden.

Man führt den Versuch wie folgt aus. 1 g Brennmaterial wird mit 40—50 g gesiebter reiner Bleiglätte (oder noch besser 70—90 g Bleiweiss) gemengt und das Gemenge im bedeckten hessischen Tiegel allmählich im Kohlenfeuer erhitzt; wenn die Masse vollständig fliesst, steigert man kurze Zeit die Hitze, lässt alsdann erkalten, befreit den Bleiregulus durch vorsichtiges Klopfen mit einem Hammer von der Schlacke, bürstet ihn ab und wägt.

Nach Munroe[1]) wendet man statt des Tiegels weit besser ein eisernes (nicht galvanisirtes) Gasrohr von 1 Zoll Durchmesser und 1 Fuss Länge an. An einem Ende desselben ist ein dichtschliessender Stöpsel, am anderen ein halbzölliges, 3 Fuss langes Rohr angeschraubt. 1 g fein pulverisirte Kohle wird mit 40 g Glätte gemengt und das Gemenge noch mit einer Lage Bleiglätte im Rohr bedeckt. Letzteres wird in das Feuer eines Dampfkessels derart gelegt, dass sein offenes Ende 6 Zoll herausragt. Es wird nun erhitzt, bis man durch Auflegen eines Fingers auf die Rohröffnung keinen Druck mehr bemerkt. Man erhitzt etwa 10 Minuten. Alsdann nimmt man die Röhre heraus und stösst dieselbe mit dem geschlossenen Ende fest auf, so dass das geschmolzene Blei zu Boden sinkt. Hierauf spannt man das Rohr in einen Schraubstock, entfernt den Stöpsel und bringt das geschmolzene Blei (indem man zugleich mit einem Hammer an das Rohr schlägt) in ein Thongefäss. Das erkaltete Blei wird gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Röhre giebt erst, wenn sie 2—3 mal gebraucht war, gute Resultate. Man soll mit dieser Methode weit bessere Resultate als nach der bisher gebräuchlichen (oben beschriebenen) erhalten.

Von 1 Th. Kohlenstoff werden reducirt 34,52 Th. Blei, von Holz 12—15, Torf 8—18, Braunkohle 14—26, Steinkohle (Sandkohle) 21—31, Sinterkohle 19—27, Backkohle 23—31, Anthracit 26—33, Holzkohle 28—34, Koks 22—30 Th. Blei. Schwefelkies (FeS_2) reducirt 8,7 Theile.

Wenn p das Gewicht des erhaltenen Bleiregulus ist, so ist der Wärmeeffect in Calorien $W = \frac{8080}{34{,}5} p$. Er ergiebt sich also durch Multiplication des reducirten Bleies mit 234.

[1]) Bg. u. H. Z. **40**, 244.

b) Berechnung des Wärmeeffectes aus der Elementaranalyse:

$$W = \frac{8000\,C + 29\,000\,(H - {}^1/_8\,O) + 2500\,S - 600\,W_1}{100}.$$

Hierbei bedeuten H, O, C, S und W_1 die gefundenen Procente Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff, Schwefel und Wasser und W die bei der Verbrennung eines Gewichtstheils des lufttrockenen Brennstoffes frei werdenden Calorien. $\frac{W}{637}$ giebt den theoretischen Verdampfungseffect, d. h. die Gewichtsmenge Wasser von 0^0, welche durch einen Gewichtstheil des Brennstoffes in Dampf von 100^0 verwandelt werden kann. Vorausgesetzt ist hierbei, dass das Brennmaterial ohne Zutritt von überschüssiger Luft vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennt und dass die Verbrennungsgase mit einer Temperatur von 0^0 entweichen. Diese Methode ist auch ferner desshalb ungenau, weil sie annimmt, dass Kohlenstoff und Wasserstoff als Elemente zur Verbrennung gelangen, während sie als Verbindungen vorhanden sind[1]).

In der Praxis rechnet man, dass man etwa $^2/_3$ oder $^6/_{10}$ des nach eben gegebener Formel resultirenden Verdampfungseffectes in Wirklichkeit erhalte. (Bei guter Gasfeuerung rechnet man $^5/_6$ des theoretischen Effectes als in der Praxis erreichbar.) In obiger Formel ist der Einfluss des Schwefels nur ein sehr geringer und kann desshalb auch vernachlässigt werden.

c) Directe Verdampfungsversuche im Dampfkessel. Dieselben haben für die Praxis weitaus den meisten Werth und werden desshalb auch am häufigsten angewendet, wenn es sich um die Ermittelung des Heizwerthes einer Kohle handelt. Man erhält durch diese directen Verdampfungsversuche Zahlen, welche für die Praxis wirklich verwerthbar sind.

Man beginnt den Versuch etwa Morgens 6 Uhr, wobei man die Centimeter Höhe des Wasserstandes im Speisewasserreservoir notirt. Die zur Verbrennung gelangenden Kohlen werden genau abgewogen. Hat der Versuch etwa 12 Stunden gedauert, so notirt man abermals die Höhe des Wasserstandes und berechnet hieraus das Volumen des verdampften Wassers.

Angenommen, man habe während dieser Zeit 6909 kg Kohlen und 57239 kg Wasser verbraucht, so verdampft 1 kg Kohlen 8,1 kg Wasser.

Diese praktischen Verdampfungsversuche werden in Fabriken fast stets bei gleichzeitig betriebener Dampfmaschine, also unter einem

[1]) Fischer's Calorimeter, Berthelot's „calorimetrische Bombe" und Hempel's neue calorimetr. Bestimmung sind im 3. Bd. beschrieben.

Druck von ca. 5 Atmosphären (richtiger aber ohne Druck und bei offen gehaltenen Mannlöchern der Kessel) ausgeführt. Sie haben einen Werth nur dann, wenn man mit einem und demselben Kessel verschiedene vergleichende Verdampfungsversuche mit verschiedenen Kohlensorten oder mit einer und derselben Kohle Verdampfungsversuche an verschiedenen Kesseln anstellt.

Zu beachten ist bei derartigen Versuchen, dass die von dem Kessel betriebene Dampfmaschine während des Versuches in ganz gleichmässigem Gang erhalten wird; dass das Aufwerfen von Brennmaterial und die Kesselspeisung regelmässig in gleichen Zeitintervallen vor sich geht, dass das Nachschüren rasch bei geschlossenem Zugschieber und die Kesselspeisung mit Wasser von gleichmässiger Temperatur erfolgt.

10. **Wärmeverluste in den Rauchgasen**[1]). Die bei der Kesselfeuerung entwickelte Wärme vertheilt sich auf den gebildeten Dampf, sowie andererseits auf die verschiedenen „Wärmeverluste" durch die Rauchgase (resp. ihre Einzelbestandtheile: Verbrennungsgase, überschüssige Luft, Wasserdampf und Russ), durch die Schlacken und durch die Strahlung und Leitung des Mauerwerkes. Letztere Verluste, die durchschnittlich etwa 10 Proc. betragen mögen, hat man bis in die neueste Zeit wohl entschieden zu hoch taxirt, während man umgekehrt die Bedeutung der Wärmeverluste durch die Rauchgase unterschätzte.

Selbstverständlich wird letzterer Verlust desto grösser sein, je höher die Temperatur der Rauchgase und je niedriger ihr Gehalt an Kohlensäure (d. h. je grösser der Luftüberschuss) ist. Die zur Verbrennung von 1 kg Brennstoff theoretisch erforderliche Luftmenge in Cubikmetern lässt sich aus der Formel:

$$L = 0{,}08897\,C + 0{,}26688\left(H - \frac{O}{8}\right)$$

berechnen, wobei C, H und O Procente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff des Brennstoffes bedeuten.

Statt dessen kann man nach Siegert[2]) die sehr einfache Annäherungsformel setzen:

$$L = 0{,}1 \times C.$$

Und das Vielfache n dieser theoretisch nothwendigen Luftmenge, welche uns den in der Praxis vorhandenen Luftüberschuss berechnen lässt, findet man nach Bunte am bequemsten aus der Formel

$$n = \frac{18{,}9}{CO_2}.$$

[1]) Detaillirtere Angaben hierüber siehe im 3. Bd. dieses Werkes.

[2]) J. Gasbel. **1888**, 736.

Angenommen also, dass eine Kohle 81 Proc. Kohlenstoff habe und dass der Kohlensäuregehalt in den Rauchgasen der Dampfkesselfeuerung 7,4 Proc. sei, so kann man demnach die theoretisch für 1 kg dieser Kohle erforderliche Luftmenge zu 8,1 cbm annehmen, während aus dem Bruche $\frac{18,9}{7,4}$ die Zahl 2,5 resultirt. Die betreffende Feuerungsanlage arbeitet also etwa mit dem $2^1/_2$fachen Luftüberschuss, d. h. sie braucht pro 1 kg Kohle rund 20 cbm Luft.

Man kann rund annehmen, dass Rostfeuerungen mit dem $2^1/_2$ bis $4^1/_2$fachen Luftüberschuss, Gasfeuerungen mit dem $1^1/_2$—2fachen Luftüberschuss arbeiten[1]).

Siegert[2]) hat nun eine höchst einfache Formel aufgestellt, welche für die regelrechte Controle der Feuerungsanlagen von grossem Werthe ist und desshalb noch weit allgemeiner, als dies bisher der Fall ist, benutzt zu werden verdient. Diese leicht zu behaltende Formel lautet:

$$W = \frac{0,65\,(T - t)}{CO_2}.$$

Hierbei bedeutet W den Wärmeverlust in Procenten des Heizwerthes der verbrannten Kohle, CO_2 ist der gefundene Gehalt der Rauchgase an Kohlensäure, T die mittelst Graphitpyrometers (siehe Abschnitt „Technische Gasanalyse") ermittelte Temperatur der Rauchgase, t die Temperatur der unter dem Roste eintretenden Luft.

Angenommen, es sei $T = 250^0$, $t = 20^0$ und $CO_2 = 8,0$ Proc., so hat man

$$W = \frac{0,65\,(250 - 20)}{8,0} = 18,7.$$

d. h. 18,7 Proc. der gesammten von der Feuerungskohle theoretisch entwickelten Wärmemenge gehen in den Rauchgasen des Kamines verloren.

Da die Temperatur der Rauchgase jedenfalls 200^0 betragen muss, um den nöthigen Zug für die Feuerung hervorzubringen, so kann man hieraus schon berechnen, dass zwischen 15—20 Proc. Wärmeverlust bei Feuerungsanlagen unvermeidlich sein werden.

Die Entwickelung obiger Formel, sowie die von Lunge[3]) und von Bunte[4]) zu gleichem Zwecke aufgestellten Formeln sollen im

[1]) 1 kg Kohlenstoff bedarf theoretisch zur völligen Verbrennung zu Kohlensäure 11,7 kg Luft unter Entwickelung von 8000 Calorien, während 1 kg Wasserstoff nicht weniger als 34,7 kg Luft unter Entbindung von 34000 Wärmeeinheiten gebraucht. Um zu Kohlenoxyd zu verbrennen, benöthigt 1 kg Kohlenstoff 5,7 kg Luft und entwickelt hierbei 2448 Calorien.

[2]) l. c.

[3]) Z. angew. Ch. **1889,** 240.

[4]) J. Gasbel. **1891,** 21.

3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“ besprochen werden. Ebenso das von Siegert[1]) und Dürr zur Bestimmung der Kohlensäure in den Rauchgasen angewendete Dasymeter.

Bezeichnet man das Gewicht der in einem Kessel verbrannten Kohle (abzüglich der in den Schlacken noch vorhandenen unverbrannten Kohlen- resp. Kokssubstanz) mit G, das Gewicht der zur Verbrennung dieser Kohle verbrauchten Luft mit G^1, die specifische Wärme der Verbrennungsproducte mit c^2), die Temperatur derselben mit t^1 und die Temperatur der Luft mit t, so wird der Wärmeverlust (W) auch durch die Gleichung:

$$W = c(G + G^1)(t^1 - t)$$

ausgedrückt.

Es sei hier noch darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn in den Rauchgasen keine nennenswerthen Mengen brennbarer Gase (CO etc.) vorhanden sind, die Summe der bei Rauchgasanalysen gefundenen Procente Kohlensäure und Sauerstoff annähernd 20—21 (d. h. so viel als das in der Luft enthaltene Sauerstoffvolumen) betragen muss.

Man verwende zur Sauerstoff-Absorption in den Rauchgasen genügend frisches pyrogallussaures Kali (20 g Pyrogallussäure in 200 ccm Kalilauge 1 : 2) und lasse den betr. Gehülfen, welcher die Bestimmung auszuführen hat, zuerst zur Uebung den Sauerstoffgehalt gewöhnlicher Luft mit der Bunte'schen Bürette ermitteln, damit er sich daran gewöhnt, den Luft-Sauerstoff durch mehrfach wiederholtes Aufsteigenlassen des pyrogallussauren Kalis in der Bürette und längeres energisches Schütteln zur quantitativ genauen Absorption zu bringen.

Anhang.

Der Nachweis schädlicher Wirkungen des Steinkohlen- und Hüttenrauches auf die Vegetation.

a) Allgemeine für die Untersuchung wichtige Bemerkungen[3]).

Derartige Untersuchungen werden gar nicht selten den Fabrikschemiker beschäftigen. Bekanntlich sind die benachbarten Grundbesitzer einer Fabrik stets geneigt, letztere für jeglichen Schaden an der Vegetation verantwortlich zu machen. Es handelt sich also in solchen

[1]) D.R.P. 42639; J. Gasbel. **1888**, 736.

[2]) Dieselbe wird für technische Berechnungen stets zu rund 0,25 angenommen.

[3]) Vgl. auch Just: 3. Bericht der grossherz. badischen pflanzenphysiol. Versuchs-Station zu Karlsruhe (**1887**, 48).

Fällen darum, zu entscheiden, ob die Beschädigung der Vegetation wirklich durch die eigene Fabrik oder durch eine andere Ursache hervorgerufen wurde. Desshalb ist es jedem Fabrikschemiker anzurathen, sich die nöthige Gewandtheit und Erfahrung in derartigen Untersuchungen anzueignen.

Der Steinkohlen- (und Braunkohlen-) Rauch wirkt so gut wie nur durch seinen Gehalt an schwefliger Säure auf die Vegetation schädlich ein[1]). Der relative Reichthum des Steinkohlenrauches an schwefliger Säure wird durch eine exacte Schwefelbestimmung der angewendeten Steinkohlen (S. 762) annähernd sich beurtheilen lassen. Der Russ des Steinkohlenrauches schadet den Blättern der Bäume so gut wie gar nicht. Ebenso verhält es sich mit den meisten unlöslichen Verbindungen des Flugstaubes des Hüttenrauches, wie arseniger Säure und Bleiverbindungen, welche sich auf den Blättern ohne merkbaren Schaden für dieselben ablagern, dagegen den solche Blätter essenden Thieren gefährlich werden können. Nach Thörner (Stahl und Eisen 1889, No. 10; Chem. Z. Rep. 1889, 290) enthalten die Auspuffgase fahrender Locomotiven viel freie Schwefelsäure (pro Fahrstunde gefunden rund $2^1/_2$ kg). Als sonstige schädliche Factoren sind hier anzuführen: schwefelreicher Thon von Ziegeleien und besonders Sulfit-Cellulosefabriken.

Nächst der schwefligen Säure sind namentlich Salzsäure und Schwefelsäure der Vegetation schädlich[2]). Bei Einwirkung von schwefliger Säure werden die Blätter von Laubhölzern auf der gesammten Fläche gleichmässig fahl. Salzsäure dagegen greift zuerst die Ränder der Blätter an. Uebrigens ist diese Wirkung nicht etwa für die Salzsäure charakteristisch, vielmehr ist anzunehmen, dass — ganz abgesehen von sonstigen gleich wirkenden Einflüssen, wie Absterben der Blätter im Herbste oder ein dem Strassenstaub exponirter Standpunkt — derartige Ränderungen der Blätter alle Säuren hervorbringen, welche bei der Verdunstung des Wassers, das sie an den Rand des Blattes geführt, sich stark concentriren und dass aus diesem Grunde die schweflige Säure eine derartige Wirkung im Allgemeinen nicht ausübt.

[1]) Desshalb schadet auch der Holzrauch als von einem schwefelfreien Brennmaterial herrührend der Vegetation gar nicht.

[2]) Prof. Freytag hält umgekehrt die Wirkungen der Schwefelsäure und Salzsäure auf die Vegetation für weit nachtheiliger als die der schwefligen Säure. Nach ihm sind von dem im Hüttenrauche enthaltenen Metallverbindungen insbesondere solche wasserfreien Metallsalze, welche Krystallwasser aufnehmen und in Wasser leicht löslich sind, wie Kupfer-, Zink- und Eisenvitriol, der Vegetation schädlich, indem sie das Laub bei Aufnahme des Wassers charakteristisch corrodiren.

Nach Schröder zeigen alle durch saure Gase beschädigten Pflanzen eine herabgesetzte Transpiration und beobachtet man, wenn ein Ueberschuss von Wasser zur Aufnahme zu Gebote steht, an den Blättern eine eigenthümliche Nervaturzeichnung. Dieselbe ist eine Folge der gehemmten Wassercirculation und der hierdurch hervorgerufenen ungleichen Wasservertheilung. Zu beiden Seiten der Gewebe sind die Blätter mit Wasser überfüllt, so dass es zuweilen — namentlich an beiden Seiten der Hauptnerven — in Tröpfchen, ähnlich dem Honigthau austritt.

Gegenwart von Wasser, Licht und Wärme begünstigt die Wirkungen der sauren Gase, während Dunkelheit, niedrige Temperatur und Trockenheit der Luft sie erheblich abschwächen. Es ist eine bekannte Thatsache, dass der Rauch vorzugsweise schädlich wirkt, wenn Wasser in flüssiger Form sich auf den Blättern findet. Die schädliche Wirkung saurer Gase ist während der Periode der kräftigsten Stoffassimilation am grössten. Man stellt desswegen Versuche über die Wirkungen des Rauches am besten im Frühjahre an. Von Mitte Juli an übt der Rauch keine den Ernteertrag oder den Holzzuwachs schädigende Wirkung mehr aus, wenn auch die Blätter nach wie vor corrodirt werden.

Die landwirthschaftlichen Pflanzen sind widerstandsfähiger gegen Raucheinwirkung als die Bäume. Von den Laubhölzern ist die Eiche am widerstandsfähigsten, ihr sehr nahe stehen die Ahornarten und die Esche; dann kommen Erle, Pappel, Linde, Birke und Rothbuche. Von den Nadelhölzern ist die Kiefer am widerstandsfähigsten; dann folgt die Fichte und zuletzt die Tanne, die durch Rauch in kürzester Zeit abstirbt[1]).

b) Die Untersuchung.

Man beginnt dieselbe damit, dass man im näheren Umkreis der Fabrik Blätter der verschiedenartigsten Bäume und Baumarten äusserlich auf etwaige Beschädigungen prüft. Sollen letztere vom Rauch herrühren, so müssen sie an allen Baumarten — unter Berücksichtigung ihrer Empfindlichkeitsscala gegen Rauchwirkungen — wahrzunehmen sein. Ist beispielsweise Rothbuche weniger angegriffen als Eiche, die Kiefern mehr als die Tannen, so kann man hieraus schon entnehmen, dass die Beschädigungen entweder gar nicht oder nur theilweise vom

[1]) Die Wirkungen der sauren Gase auf die Nadeln machen sich zuerst durch ein mattes Grün an der Spitze der Nadel bemerkbar. Dann wird dieselbe fahl und endlich braunroth, wobei sie aber scharf abgegrenzt gegen die graue Basis ohne irgend einen Uebergang der Färbung ist.

Rauch herrühren. Oft sind die durch Spätfrost, mikroskopische kryptogamische Vegetabilien oder Insecten (als Larve oder im entwickelten Zustande) hervorgerufenen äusseren Veränderungen der Blätter täuschend ähnlich den durch Rauch hervorgerufenen Wirkungen. Aeusserste Vorsicht und Umsicht ist bei diesen Prüfungen also geboten.

Diese auf das äussere Blatt sich erstreckenden wichtigen Prüfungen werden ergänzt durch die ebenso wichtige Schwefelsäurebestimmung in der Asche der Blätter. Je mehr schweflige Säure der Rauch enthält, desto mehr Schwefelsäure wird sich in der Asche der Blätter und Nadeln finden, was sich durch Vergleichung mit dem ebenfalls zu ermittelnden Schwefelsäuregehalte ganz gesunder Blätter derselben Baumart aus derselben Gegend ergiebt.

Man sammelt von einer bestimmten, in der betreffenden Gegend häufig vorkommenden Baumart etwa 200 g Blätter in unmittelbarer Nähe der Fabrik und eine gleiche Menge in Entfernungen von etwa 5, 15 und 25 Minuten. Man hat hierbei zu beachten, welche Richtung der Rauch gewöhnlich nimmt und hat möglichst in dieser Windrichtung liegende Bäume auszuwählen. Auch hat man nicht zu vergessen, dass von hohen Schornsteinen der Rauch oft 10 Minuten weit weggeführt werden kann, ehe er sich vollständig zu Boden senkt. Man findet alsdann in nächster Nähe der Fabrik oft nicht mehr Schwefelsäuregehalt in den Blättern als 10 Minuten davon entfernt.

Das Einfachste ist, die gesammelten Blätter in einer Reihe von Porzellanschalen im Dampftrockenschrank einen Tag zu trocknen, bis sie braun und mürbe geworden sind und alsdann ein Blatt nach dem andern in einzelnen Stücken in die glühenden Platintiegel zu werfen. Hat man etwa 1 g Asche auf diese Weise erhalten, so löst man eine abgewogene Menge der gepulverten Asche (möglichst wenig unter 1 g) in Salzsäure, scheidet die Kieselsäure in bekannter Weise durch Eindampfen zur Trockene etc. ab und fällt das Filtrat mit Chlorbarium.

Man kann auch in 10 g der frischen Blätter durch Trocknen und Zurückwägen die Trockensubstanz und in letzterer die Aschenprocente ermitteln, so dass man im Stande ist, die gefundenen Procente SO_3 nicht nur auf Aschenprocente, sondern auch auf Procente vom Gewicht der trocknen oder feuchten Blätter zu berechnen.

Will man einem Schwefelverlust ganz sicher vorbeugen, was nur bei genaueren Versuchen nöthig ist, so durchtränkt man 30 g gepulverte und fein gemahlene, im Trockenschrank zuvor getrocknete Blätter mit einer Lösung von 1—3 g kohlensaurem Natron und dampft in einer Platinschale zur Trockne ein. Der getrocknete Rückstand wird verkohlt, mit Wasser extrahirt und die Kohle völlig verbrannt.

Man vereinigt dann die Asche mit dem Extract, dampft wieder ab, scheidet die Kieselsäure ab und bestimmt im Filtrate die Schwefelsäure. Man darf nicht mehr kohlensaures Natron als angegeben nehmen, weil sonst die Einäscherung mangelhaft ist und sehr in die Länge gezogen wird.

Aus dem Vorhergehenden wird sich die Schwierigkeit einer sicheren Entscheidung der so häufig vorliegenden Frage, ob eine constatirte Beschädigung der Vegetation einer benachbarten Fabrik oder anderen Ursachen oder beiden Factoren zugleich zuzuschreiben ist, ergeben haben.

In den letzten Jahren hat Hamburger[1]) die Schwierigkeit derartiger Untersuchungen von Neuem betont und auch Prevost[2]) hat dazu Beiträge geliefert. Letzterer Forscher fand in von schwefliger Säure stark beschädigten Blättern weniger Schwefelsäure als in anscheinend gesunden, was er dadurch erklärt, dass die kranken Blätter durch einen kurz vor der Einsammlung stattgefundenen starken Regen ausgelaugt wurden und dass die anscheinend gesunden Blätter bereits stark gelitten hatten.

Die gleiche Beobachtung hat auch Just (l. c.) gemacht, welcher empfiehlt, von angegriffenen Blättern neben der Schwefelsäurebestimmung der Gesammtheit der Blätter auch getrennte Bestimmungen der kranken und der grünen Theile vorzunehmen.

---

[1]) J. Soc. Chem. Ind. **1884,** 202.

[2]) Landw. Vers.-Stat. **35,** 25.

Technische Gasanalyse[1].

Von

Dr. Böckmann.

A. Allgemeines.

Ueber die bei der technischen Gasanalyse angewendeten wichtigen allgemein gebräuchlichen Apparate und ihre Handhabung wurde bereits S. 49—100 ausführlich berichtet. Eine Reihe anderer Apparate findet sich bei Besprechung der chemischen Grossindustrie, der Leuchtgasfabrikation u. s. w. beschrieben. Endlich enthält der separat erscheinende, in Vorbereitung begriffene dritte Band dieses Werkes eine weitere Zusammenstellung von für die technische Gasanalyse von grösserer Bedeutung gewordenen Apparaten, und ist im vorliegenden Abschnitte mehrfach in dieser Beziehung hierauf verwiesen worden.

1. **Die Probenahme.** Fischer[2] warnt dringend vor Anwendung nicht gekühlter Metallröhren, da sie aus Sauerstoff haltigen Gasen diesen schon bei niederen Temperaturen theilweise aufnehmen, an reducirende Gase aber wieder abgeben. Ihm selbst ist es vorgekommen, dass Generatorgase, durch ein höchstens schwach rothwarm gewordenes Eisenrohr angesaugt, 26 Proc. Kohlensäure, durch Glasrohr angesaugt aber nur 1,5 Proc. Kohlensäure enthielten[3]. Für Temperaturen unter 600—700° nehme man daher Glasrohre, für höhere Hitzegrade aber Porzellanrohre (Königl. Porzellanmanufactur in Berlin), welche in die Wandung des betreffenden Gasbehälters eingelassen werden, worauf man die Fugen dicht mit Lehm u. dgl. verstreicht. Die Porzellansaugrohre

---

[1]) Literatur: Bunsen, „Gasometrische Methoden", 2. Aufl.; Hempel, „Gasanalytische Methoden", 2. Aufl.; Winkler, „Technische Gasanalyse", 2. Aufl.; Fischer, „Chem. Technologie der Brennstoffe", 2. Aufl.; Drehschmidt's Abhandlung „Gasanalyse" in Muspratt's techn. Chemie, 4. Aufl., S. 1009—1180; Leybold's „Beiträge zur techn. Gasanalyse mittelst der Bunte'schen Bürette". (J. Gasbel. **1890,** 239, 257, 277 u. 299).

[2]) „Chem. Technologie der Brennstoffe" **1880,** 221.

[3]) Vgl. Dingl. **1879, 232,** 528.

müssen vor dem Gebrauche zur Vermeidung des Springens gut angewärmt werden. Unglasirte Thonrohre sind als nicht gasdicht zu verwerfen.

Die Porzellanrohre müssen mindestens 30—50 cm aus der Wand des Ofens oder Kanals hervorragen, damit das abgesaugte Gas zur weiteren Verwendung genügend abgekühlt wird. Um eine bequeme Verbindung des Porzellanrohres mit den nachfolgenden Apparaten zu ermöglichen, wird in dasselbe mittelst eines durchbohrten Gummipfropfens ein dünnes Glasrohr eingesetzt. Die sichere Befestigung des letzteren kann auch nach Drehschmidt[1]) in der Weise geschehen, dass man dasselbe durch einen in das Porzellanrohr lose passenden Korkstopfen hindurchschiebt, den Kork und das hindurchgeschobene Stück des Glasrohres mit Gypsbrei bestreicht und dann so weit in das Porzellanrohr hineindrückt, dass vorne noch ein leerer Raum bleibt; dieser wird mit dem dickflüssigen Brei eines schnell und dicht erhärtenden Kittes ausgefüllt, welcher aus gleichen Theilen Bleiglätte und Mennige, gemischt mit Glycerin, besteht.

Im Allgemeinen wird man also, nachdem man in Ofenmauern mittelst eines Hammers u. dgl., in metallene Rohrleitungen mittelst geeigneten Bohrers vorsichtig eine Oeffnung angebracht hat, in letztere das gläserne, porzellanene (oder eiserne) Saugrohr einführen und dasselbe mittelst Mennige- oder Thon-Chamotte-Kittes gasdicht festkitten. Oft auch bringt man in die hergestellte Oeffnung metallener Rohrleitungen statt eines gläsernen oder porzellanenen Saugrohres ein metallenes (zweckmässig messingenes) Hahnstück, welches man mit Mennigekitt gasdicht einkittet. An dieses Hahnstück schliesst direct ein zur Gasbürette führender Gummischlauch. Man hat bei Anwendung solcher Hähne auch auf die bequemste Weise durch einfache Drehung des Hahnschlüssels einen Abschluss erzielt, falls man die Gasanalyse zu unterbrechen wünscht.

Von grösster Wichtigkeit ist oft der bestimmte Ort der Probenahme. Als Beispiel sei hier nur an die Rauchgasanalysen der Dampfkesselfeuerungen erinnert. Die Rauchgase müssen einerseits an einer Stelle entnommen und auf ihre Temperatur geprüft werden, an welcher sie in Folge von Abkühlung durch den Rauchkanal noch keine Wärme verloren haben, andererseits an einer Stelle, wo sie schon gut gemischt sind. Es ist daher nöthig, unter Zuhülfenahme einer genauen Zeichnung der Feuerungsanlage, den geeignetsten Punkt der Probenahme auszusuchen und besonders die Stellung des Kaminschiebers mit zu berücksichtigen[2]).

---

[1]) „Gasanalyse“ in Muspratt's „techn. Chemie“, 4. Aufl., S. 1009.

[2]) Vgl. Binder, Chem. Z. **1888**, No. 73.

Ebenso wichtig ist aber die Erlangung einer zuverlässigen Durchschnittsprobe des zu prüfenden Gases durch richtiges Einführen der Proberöhre in den betreffenden Gasstrom. Dies hat seine Schwierigkeiten, wenn das Gas eine strömende Bewegung hat und Aenderungen in der Zusammensetzung erleidet, wie z. B. in Rauchkanälen und Oefen. Nach Drehschmidt[1]) lässt der von Scheurer-Kestner[2]) gemachte Vorschlag, den eingeführten Theil des am Ende geschlossenen Rohres quer durch den ganzen Gaskanal hindurchgehen zu lassen und dort der ganzen Länge nach mit einem engen Schlitze zu versehen, den beabsichtigten Zweck nicht erreichen, weil der Gasstrom in der Mitte die grösste Geschwindigkeit hat und dort die meisten Aenderungen erleidet, während der Schlitz der ganzen Länge nach gleichmässig, oder häufiger noch in den dem Aspirator zunächst liegenden Theilen stärker saugend wirkt. Man verfährt nach Drehschmidt am sichersten, wenn man ein einfaches, nicht geschlitztes Rohr bis in die Mitte des Gaskanals hineinragen lässt, einen starken Gasstrom absaugt und von diesem behufs Probenahme durch ein in die Gasleitung geschaltetes T-Rohr einen schwachen Nebenstrom abzweigt. (Vergl. auch die weiter unten beschriebene und abgebildete Hempel'sche Anordnung für Sammlung einer Durchschnittsprobe.)

Will man das Gas, bevor es in den Prüfungsapparat gelangt, abkühlen, so schaltet man — falls es die Natur des Gases erlaubt — eine Waschflasche an, im anderen Falle giebt man in den dem Apparate zugewendeten vorderen Theil des Saugrohres engmaschiges Drahtgewebe oder umgiebt das Rohr mit einem metallenen Wasserkühlmantel.

Zur Entfernung des die Hahnbohrungen der Gasbüretten leicht verstopfenden Flugstaubes schaltet man am einfachsten eine Baumwollenwatte, Glaswolle oder dgl. enthaltende „Waschflasche" ein. Gewisse in der Technik häufiger gebrauchte Apparate, wie z. B. der Orsat-Lunge'sche, enthalten zur Absorption von Flugasche und Russ ein (zum Schutze gegen Zerbrechen) in einer Holzfassung befindliches, mit Glaswolle gefülltes U-Röhrchen, dessen Beschickung zeitweise zu erneuern ist. (Ueber die quantitative Bestimmung des Russes in Betriebsgasen siehe unter B.)

Das Ueberführen des Gases in den Apparat muss in einer auf Gasanalysen regelrecht eingerichteten Fabrik auf möglichst einfachste, sicherste und bequemste Weise bewerkstelligt werden können. Steht das Gas nicht unter Druck (wie z. B. die Saturationsgase der Zucker- und Ammoniak-Sodafabriken), so kann man sich — namentlich bei

[1]) l. c. S. 1009.

[2]) Dingl. **196**, 28.

Gasen mit geringer Aspiration, wie z. B. Rauchgasen — zweckmässig der bekannten Saug- und Druckpumpen aus Kautschuk bedienen[1]). Bei stärkerer Aspiration benutzt man grosse Saugflaschen, wie eine solche Fig. 14, S. 54 in Thätigkeit gezeigt wurde, auch zweckmässig den Muencke'schen Doppelaspirator[2]), oder man bedient sich einer Körting'schen Wasserstrahl-Luftpumpe u. dgl. oder endlich der in vielen Fabriken gebrauchten Vacuumpumpen, indem man eine an dem für die regelmässigen Gasanalysen dienenden Experimentirtisch endigende, dünne eiserne Leitungsröhre mit dem Vacuum verbindet. Ueberhaupt kann nicht genug empfohlen werden, eine feste, mit allem Zubehör, wie den verschiedenen Gasleitungsröhren, der Aspirationsröhre, Wasserstrahlpumpe oder sonstiger Aspiration, Wasserzu- und -abflussröhre u. dgl. m. versehene gasanalytische Station oder nach Bedarf deren mehrere in der Fabrik zu errichten, damit die Gasanalysen jederzeit und ohne irgend welche vorbereitende Operationen (wie namentlich das zeitraubende Herbeischaffen und Aufstellen der nöthigen Apparate und Utensilien, Anschliessen an die Leitungen oder gar erst Herstellung solcher) vorgenommen werden können.

Oft aber erlauben es die äusseren Umstände nicht, das Gas an Ort und Stelle auf seine Bestandtheile zu prüfen und handelt es sich dann um ein Sammeln und mehr oder weniger langes Aufbewahren der Gasproben in geeigneten gläsernen Sammelröhren[3]).

Handelt es sich nur darum, das Gas an Ort und Stelle in einer solchen Sammelröhre zu sammeln, um dasselbe alsdann ohne langen Verzug im Laboratorium der Fabrik zu untersuchen, so kann man wie folgt verfahren[4]): Man verwendet ein circa 30 cm langes Glasrohr von ungefähr 300 ccm Inhalt, dessen beide Enden in 4 bis 5 mm dicke capillare Röhren auslaufen. Ueber letztere wird ein stark wandiges Stück Kautschukschlauch theilweise herübergeschoben, welches durch Drahtligaturen befestigt und innen mit etwas Glycerin benetzt wird. Durch zwei passende Glasröhren, welche jedoch nicht bis zu den Enden der Capillarröhren in die Kautschukschläuche hineingeschoben werden, verbindet man das Sammelrohr mit dem Saugrohr und andererseits mit der Saugvorrichtung, nachdem man vorher über die beiden Kautschukverbindungen je einen Quetschhahn mit weitem Bügel

[1]) Wie solche den bekannten Apparaten von Orsat etc. beigegeben zu sein pflegen.

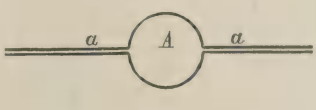
[2]) Beschreibung und Abbildung siehe im 3. Bd. dieses Werkes.

[3]) Man denke beispielsweise an die Gasproben, welche Bunsen von Island mitbrachte.

[4]) Drehschmidt's „Gasanalyse" in Muspratt's „Technischer Chemie", 4. Aufl., S. 1016.

lose gesteckt hat. Sobald man genügend Gas durch die Sammelröhre durchgesaugt hat, zieht man zuerst über den Kautschukschlauch, welcher direct mit dem Aspirator in Verbindung steht, den Quetschhahn, sperrt dadurch ab und verfährt dann ebenso beim anderen Quetschhahn. Nach Entfernung der Verbindungsröhren drückt man das vor dem geschlossenen Quetschhahn liegende offene Stück des Kautschukschlauches mit dem Daumen und Zeigefinger der linken Hand zusammen, um alle Luft daraus zu entfernen, und schiebt einen an beiden Enden rund geschmolzenen, passenden Glasstab hinein, und zwar bis dicht vor das Ende der Capillarröhren nach Entfernung der Quetschhähne. Will man aus einer solchen Sammelröhre später das Gas in einen Untersuchungsapparat überfüllen, so taucht man dieselbe in einen hohen, mit Wasser gefüllten Cylinder, öffnet das eintauchende Ansatzrohr unter Wasser, zieht hierauf aus dem anderen Ansatzrohr den Glasstab etwas zurück, klemmt das frei gewordene Stück Schlauch mit einem Quetschhahne fest zu, zieht den Glasstab ganz heraus und schiebt statt dessen ein Capillarrohr ein, welches mit dem zu gebrauchenden Appa-

Fig. 78.



rate in Verbindung steht. Durch das eintretende Wasser wird nach Oeffnung des Quetschhahnes das Gas nach dem Apparate gedrückt.

Besser ist es immerhin, statt des Kautschukverschlusses Sammelröhren mit angeschmolzenen Glashähnen zu verwenden.

Handelt es sich aber um irgendwie längere Zeit vor ihrer Untersuchung aufzubewahrende Gasproben, so ist ein Einschmelzen derselben in den Sammelröhren unerlässlich. Man saugt nach Fischer[1]) das Gas mit Hülfe des kleinen Kautschuksaugers, welcher beispielsweise dem weiter unten beschriebenen Orsat-Fischer'schen Apparate zur Bestimmung der Kohlensäure und des Sauerstoffes in Rauchgasen etc. immer beigegeben wird, das Gas durch die 80—100 ccm fassende Kugel *A* (Fig. 78), bis die Luft sicher verdrängt ist, und schmilzt dann beide Röhrenansätze bei *a* ab.

Um dieses Abschmelzen auch im Freien ausführen zu können, verwendet Fischer (l. c.) eine kleine Oellampe (Fig. 79 und 80 in $^1/_2$ natürl. Gr.) mit entsprechendem Dochthalter *d*. Der mit sog. Bajonnet-

[1]) Fischer, „Chem. Technologie der Brennstoffe", S. 271 u. Z. angew. Ch. **1890,** 593.

schluss darauf zu befestigende Blechaufsatz B ist unten mit Luftlöchern c, oben mit einer grösseren Oeffnung und seitlich mit einem runden Ausschnitt e versehen, aus welchem die durch die Löthrohrspitze n (mit angesetztem Kautschukschlauch und Mundstück) hervorgebrachte Löthrohrflamme austritt.

Bei der Untersuchung von Gasen aus Bessemerbirnen schützt Fischer[1]) das Porzellanrohr noch durch ein umhüllendes Eisenrohr. Er lässt die in die Birne eingeführte Mündung des ersteren etwa 5 cm aus dem stützenden Eisenrohr vorstehen, verbindet beide Rohre mit einem Wulst von Chamottemasse, und vorher das Porzellanrohr am anderen Ende mittelst Thon und Wasserglas mit einem Glasrohr, welches so lang ist, dass es mit seinem Ende gerade zum Eisenrohr noch herausragt und dort mittelst Gummischlauches mit einer Anzahl der soeben erwähnten Sammelkugeln verbunden ist, worauf schliesslich der Gummiaspirator oder die sonstige Saugvorrichtung folgt. Das Rohr

Fig. 79.

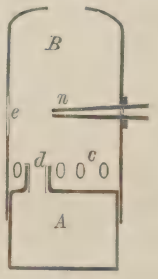
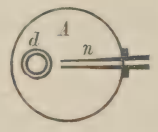


Fig. 80.



wird nun wagerecht so auf die Mündung der Bessemerbirne gelegt, dass die Mündung des Porzellanrohres mitten im Gasstrome ist. Alsdann saugt man mittelst des Gummiaspirators das Gas an und schmilzt von zwei zu zwei Minuten eine Kugel ab.

In vielen Fabriken pflegt man statt während eines Tages öfters wiederholter Gasanalysen eine grössere Durchschnittsprobe der betreffenden Gase zu sammeln, indem man letztere in cylinderförmige, mit Wasser gefüllte Gefässe von einigen bis einigen hundert Litern Inhalt durch genau geregelten Abfluss des Wassers aspirirt und nach Ablauf je eines Tages durch Zufluss von Wasser aus diesem Sammelapparat in die Bunte'sche Bürette oder den sonstigen gasanalytischen Apparat hinübertreibt. Wir sind keine Freunde derartiger Durchschnittsproben. Denn erstlich können sie niemals den Werth der die Schwankungen der Zusammensetzung der Gase markirenden, täglich

[1]) „Chem. Technologie der Brennstoffe", 1. Aufl., S. 222.

öfters wiederholten Einzelbestimmungen beanspruchen, zweitens sind sie auch keine ganz exacten, die mittlere Zusammensetzung des Gases an dem bestimmten Tage repräsentirenden Durchschnittsproben, weil es überhaupt sehr schwer ist, einem mit Gas erfüllten Raume innerhalb mehrerer Stunden gleichmässig ein Gas von der durchschnittlichen Zusammensetzung des Raumes zu entnehmen und weil die Diffusion der in dem cylindrischen Sammelgefäss angesammelten Gasschichten von wechselnder Zusammensetzung — namentlich gegen das Ende des Ausgleiches — nicht so rasch und vollständig vor sich geht, dass man nicht bei Entnahme der Gasprobe aus verschiedenen Höhen des Sammelcylinders zuweilen bemerkbare Differenzen im Gasgehalte constatiren könnte.

Auch Fischer[1]) hat sich wiederholt auf das Entschiedenste gegen diese Durchschnittsproben als durchaus unzureichend ausgesprochen. Ebensowenig, wie es einer Fabrik etwas nutzen kann, beispielsweise von einem von ihr täglich an viele Clienten in Dutzenden von Einzelsendungen verkauften fertigen festen Producte den „Durchschnittsgehalt des Tages" zu wissen, wie sie vielmehr unbedingt den Durchschnittsgehalt jeder einzelnen Sendung dieses Tages kennen muss, ebensowenig kann auch dem Betriebe die Analyse einer derartigen Tages-Durchschnittsprobe eines Betriebsgases etwas nützen. Es handelt sich vielmehr in der modernen Industrie unbedingt darum, unausgesetzt durch Gasanalysen den Betrieb zu controliren. Nur da, wo es sich um die Feststellung der täglichen, in Betriebsgasen stattfindenden Verluste eines besonders werthvollen oder (für die Vegetation) besonders schädlichen, aber in diesen Gasen nur in minimalen und desshalb durch Augenblicks-Analysen nicht genau zu bestimmenden Gases etc. handelt, ist es üblich und auch geboten, durch 12- oder 24 stündige dauernde Aspiration dieses Gases durch einen continuirlich wirkenden Saugapparat dasselbe zur Absorption zu bringen und auf diese Weise den täglichen Durchschnittsgehalt der Betriebsgase an dem betr. Bestandtheile festzustellen.

Zur Entnahme einer richtigen Durchschnittsprobe von in ihrer Zusammensetzung fortwährend wechselnden Gasen bedient man sich nach Hempel[2]) zweckmässig folgenden leichtverständlichen Apparates (Fig. 81). Der Flaschenaspirator A kann selbstverständlich ebenso gut durch eine Wasserluftpumpe oder eines der sonstigen oben genannten Aspirationsmittel ersetzt werden. Das nach unten gehende Ende c des Dreiwegrohres B enthält etwas Watte oder Glaswolle zum Abhalten

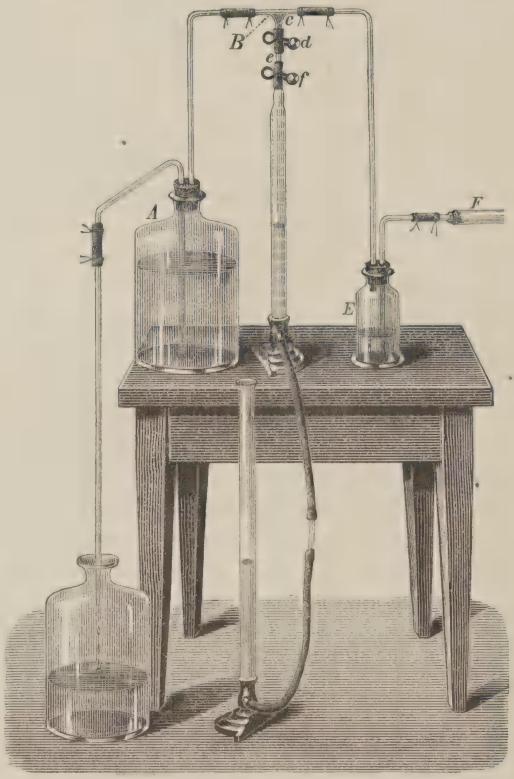
[1]) z. B. Z. angew. Ch. **1890,** 593 u. **1891,** 619.

[2]) Neue Methoden zur Analyse der Gase. Braunschweig **1880,** 34.

des Flugstaubes. Die Wasch- resp. Absorptionsvorrichtung E wird nur dann angewendet, wenn gewisse Bestandtheile des Gases nicht mit volumetrisch bestimmt werden sollen.

Um nun mit diesem Apparate Mittelproben zu entnehmen, klemmt man den langen dünnen Gummischlauch des Messrohres der Hempel'schen Bürette (vgl. S. 86 dieses Bandes) so mit einem Quetschhahn ab, dass aus demselben nach dem Oeffnen der Quetschhähne d und f

Fig. 81.



nur tropfenweise Wasser abfliessen kann. Es wird dann die Gasprobe gleichmässig aus einem grösseren Gasvolum, welches der Aspirator durch das Dreiwegstück saugt, herausgenommen.

2. **Die Reduction von Druck und Temperatur.** Lunge's Gasvolumeter[1]), ein chemisches „Ei des Columbus", hat glücklicherweise

[1]) S. 92 dieses Bandes. Vgl. auch ausser der dort angegebenen Literatur noch: Lunge, „Ueber die Herstellung von Gasreductionsröhren im fertigen Zustande" (hat sich nicht besonders bewährt! D. Herausg.) (Z. angew. Ch. **1890,** 227);

alle Berechnungen auf 0 und 760 mm überflüssig gemacht für die stets wachsende Zahl derjenigen Chemiker und chemischen Fabriken, welche diesen ebenso einfachen als ingeniösen Apparat anwenden. Die Benutzung des Gasvolumeters zur Bestimmung von Dampfdichten nach Victor Meyer's Verfahren, welche Lunge und Neuberg in der in der Fussnote bereits erwähnten Abhandlung (Ber. **1891**, 729) gelehrt haben, ist im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden" beschrieben.

Ebendaselbst finden sich auch Beschreibung und Abbildung einiger anderer Apparate zur Vermeidung der Berechnung auf Normaldruck und Normaltemperatur, wie des bekannten Winkler'schen Reductionsapparates[1]), der von Temperatur und Druck unabhängigen Hempel'schen Gasbürette[2]), des Pettersson'schen Apparates[3]) und der Drehschmidt'schen Bürette[4]).

3. **Messung von Zug und hoher Temperatur.** a) Die Zugmessung erfolgt mittelst Fletcher's Anemometer[5]) oder mittelst des Langen-Lux'schen einschenkligen Druckmessers. Fig. 82 zeigt ersteres in der von Lunge[6]) vereinfachten Gestalt[7]). Vermittelst eines

Rey, „Vorschlag zur Füllung des Lunge'schen Gasreductionsinstrumentes" (Z. angew. Ch. **1890**, 229); Lunge, „Ueber die zweckmässigste Form des Gasvolumeters" (Z. angew. Ch. **1891**, 410). In letzterer, für alle Besitzer, resp. Reflectanten des Gasvolumeters sehr beachtenswerthen kleinen Abhandlung macht Lunge Mittheilungen über die verschiedenen zweckmässigen Formen des Gasvolumeters und über die zahlreichen Anwendungsarten desselben. Wenn ein Laboratorium für allgemeine Zwecke zwei Gasvolumeter anschaffen will, so räth Lunge zu einem 150 ccm-Kugelrohr mit feuchtem Reductionsrohr und einem 50 ccm-Cylinderrohr mit trockenem Reductionsrohr, welche für fast alle vorkommenden Fälle ausreichen. Eine Dynamitfabrik dagegen wird in beiden Fällen trockene Reductionsrohre anwenden (da ja die Gase bei der Analyse von Salpetersäure- und Salpetrigsäure-Verbindungen trocken entweichen). Eine Cementfabrik oder Eisenhütte braucht überhaupt immer nur das 150 ccm-Rohr mit feuchtem Reductionsrohr. Besondere Formen von Gasmessröhren des Gasvolumeters sind zweckmässig für die Stickstoffbestimmung bei Elementaranalysen (Ber. **1890**, 446) und die Dampfdichtebestimmung (Ber. **1891**, 729), wobei auch die Eintheilung besser nicht in ccm, sondern gleich in mg gemacht ist. Hier sind jedenfalls feuchte Reductionsröhren am Platze.

Neuerdings wird das Gasvolumeter mit einem sehr praktischen Visirlineal geliefert.

[1]) Winkler's „Tech. Gasanalyse", 1. Aufl., S. 26.

[2]) Ber. **1887**, 2340.

[3]) Z. anal. Ch. **25**, 467.

[4]) Post, „Chem.-technische Analyse", 2. Aufl., 2. Bd., 3. Lfg., S. 700.

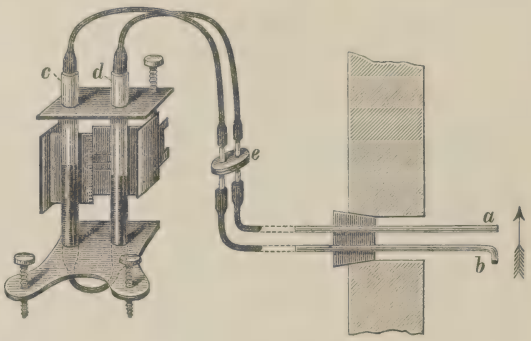
[5]) Lunge's Handb. d. Sodaindustrie I, 310.

[6]) Lunge's Taschenbuch **1883**, 84.

[7]) Zu beziehen vom Mechaniker J. F. Meyer in Zürich.

Korkes sind zwei Glas- oder Messingröhren *a* und *b* luftdicht in ein entsprechendes Loch des Kanales oder Schornsteines, in welchem man die Geschwindigkeit des Gasstromes messen will, eingeführt, so dass ihre Enden um ein geringes weniger als ein Sechstel des Durchmessers des Kanales von dessen innerer Wandung abzustehen kommen. Das gerade endende Rohr *a* muss möglichst senkrecht zur Zugrichtung stehen; das Rohr *b* muss so stehen, dass der Zug in dessen gekrümmtes Ende gerade hineinbläst. Diese Röhren communiciren mittelst Kautschukschläuchen mit dem U-Rohre *c d*, welches halb mit Aether gefüllt ist. Der Luftstrom bewirkt in *a* eine Luftverdünnung durch Ansaugen, in *b* eine Verdichtung durch Hineinblasen; folglich steigt der Aether in *c* und sinkt in *d*. Die Niveau-Differenz der Aether-Säulen in *c* und *d* wird mittelst einer Millimeter-Scala und eines Nonius gemessen. Wenn

Fig. 82.



man das Umschaltungsstück *e* um 180° dreht, kommt *a* in Communication mit *d* und *c* mit *b*; jetzt soll eine Niveau-Differenz in entgegengesetzter Richtung, aber genau gleich der zuerst beobachteten, entstehen, was zur Controle der Beobachtung dient.

Die nebenstehenden Tabellen dienen zur Berechnung der Zuggeschwindigkeit aus den am Anemometer gemachten Ablesungen.

Die Anwendung des Langen-Lux'schen einschenkligen Druckmessers[1]) wurde bereits bei „Bleikammerbetrieb" S. 248 und 249 dieses Bandes besprochen.

b) Die Messung hoher Temperaturen, welche im Fabrikbetriebe häufig nöthig wird und welche bei Analysen von Ofengasen als ergänzende Bestimmung wichtig ist, geschieht befriedigend genau mit dem allerdings theueren und in seiner Anwendung etwas unbe-

[1]) Vgl. Fr. Lux, „Ueber einschenkelige Druckmesser" (J. Gasbel. **34**, 288).

I. Tabelle zur Reduction der am Aether-Anemometer beobachteten Niveau-Differenzen auf Zuggeschwindigkeit.

Die Spalte a enthält die beobachtete Niveau-Differenz in mm, b die Zuggeschwindigkeit in Metern, bei einer Schornsteintemperatur von 15° (reducirt aus der in Lunge's Soda-Industrie I., 316 ff. in englischem Maass gegebenen Tabelle).

a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m	a mm	b m
0·1	0·575	1·4	2·040	2·7	2·833	5·0	3·855	10·0	5·452	19·0	7·515
0·2	0·771	1·5	2·111	2·8	2·885	5·2	3·931	10·5	5·586	20·0	7·710
0·3	0·944	1·6	2·181	2·9	2·935	5·4	4·006	11·0	5·718	21	7·900
0·4	1·090	1·7	2·248	3·0	2·986	5·6	4·080	11·5	5·846	22	8·086
0·5	1·205	1·8	2·313	3·2	3·077	5·8	4·152	12·0	5·972	23	8·268
0·6	1·341	1·9	2·376	3·4	3·179	6·0	4·223	12·5	6·095	24	8·446
0·7	1·442	2·0	2·438	3·6	3·271	6·5	4·395	13·0	6·216	25	8·620
0·8	1·560	2·1	2·498	3·8	3·361	7·0	4·561	13·5	6·334	30	9·443
0·9	1·636	2·2	2·557	4·0	3·448	7·5	4·721	14·0	6·450	35	10·199
1·0	1·724	2·3	2·615	4·2	3·569	8·0	4·876	15·0	6·677	40	10·903
1·1	1·808	2·4	2·671	4·4	3·616	8·5	5·026	16·0	6·896	45	11·565
1·2	1·889	2·5	2·726	4·6	3·698	9·0	5·172	17·0	7·108	50	12·190
1·3	1·966	2·6	2·779	4·8	3·777	9·5	5·314	18·0	7·314		

II. Tabelle zur Correctur der bei verschiedenen Temperaturen gemachten Beobachtungen der Zuggeschwindigkeit.

In der Spalte a ist die im Schornstein herrschende Temperatur, in b die Zahl angegeben, mit welcher man die in der Spalte b der Tabelle I. gefundene Zahl multipliciren muss, um die wirkliche Geschwindigkeit des Gasstroms zu ermitteln.

a t° C.	b	a t° C.	b	a t° C.	b	a t° C.	b	a t° C.	b	a t° C.	b
—10	1·046	18	0·995	42	0·956	66	0·922	140	0·835	260	0·735
— 5	1·036	20	0·991	44	0·953	68	0·919	150	0·825	270	0·728
0	1·027	22	0·988	46	0·950	70	0·916	160	0·815	280	0·721
2	1·023	24	0·985	48	0·947	75	0·912	170	0·806	290	0·715
4	1·020	26	0·981	50	0·944	80	0·903	180	0·797	300	0·709
6	1·016	28	0·978	52	0·941	85	0·899	190	0·788	320	0·697
8	1·012	30	0·975	54	0·938	90	0·890	200	0·780	340	0·685
10	1·009	32	0·972	56	0·935	95	0·884	210	0·772	360	0·676
12	1·005	34	0·968	58	0·933	100	0·878	220	0·764	400	0·654
14	1·003	36	0·965	60	0·930	110	0·867	230	0·756	450	0·631
15	1·000	38	0·962	62	0·927	120	0·856	240	0·749	500	0·603
16	0·998	40	0·959	64	0·924	130	0·845	250	0·742		

quemen und desshalb in der Praxis wenig benutzten elektrischen Widerstandspyrometer von Siemens[1]).

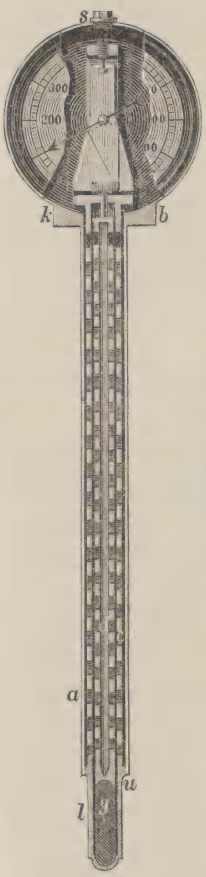
Sehr bequem in seiner Handhabung und in der Technik häufiger angewandt ist Weinhold's Calorimeter[2]) zur Bestimmung höherer

[1]) Proceedings of the Royal Society, **1871** No. 128; Dingl. **201,** 41; **209,** 419; **217,** 291 u. **221,** 468. Der von Siemens Brothers, London zu beziehende Apparat kostet 450, mit Platinschutzrohr 550 M.

[2]) Post, „Chem.-techn. Analyse", 2. Aufl., 1. Bd., 1. Lfg., S. 70.

Temperaturen (die dazu gehörigen Tabellen gehen von 300 bis 1200° C.). Es findet sich, gleichwie Fischer's Calorimeter[1]), die Prinsep'schen Legirungen[2]) und das eben erwähnte Siemens'sche Widerstandspyrometer im 3. Bd. dieses Werkes beschrieben.

Fig. 83.



Weitaus am meisten in der Praxis wird das Graphitpyrometer von Steinle und Hartung[3]) benutzt, welches für Messung mittelhoher Temperaturen, wozu die Quecksilberthermometer nicht mehr ausreichen, besonders geeignet ist. Fig. 83 zeigt eine Form dieses Pyrometers, das je nach den speciellen Anforderungen, welche die Verwendung desselben bedingt, in verschiedener Gestalt ausgeführt wird. Das Schutzrohr *a* trägt mittelst des Ansatzes *k* die Büchse *b*, welche das Zeigerwerk umschliesst und die Scala enthält. Concentrisch im Schutzrohre *a* liegen die siebartig durchlöcherten Röhren *c* und *d*, von welchen die erstere unten mit *a* fest verbunden ist und einen undurchlöcherten Fortsatz trägt, oben aber in dem Ansatz *k* derartig geführt ist, dass ohne Schlottern, aber auch ohne Klemmung eine geringe, gegenseitige Verschiebung der oberen Enden von *a* und *c* stattfinden kann; diese Beweglichkeit ist nöthig, weil beim Gebrauche des Instrumentes diese beiden Röhren verschiedene Temperatur annehmen und sich desshalb verschieden stark ausdehnen. Der untere, undurchlöcherte Fortsatz *l* des Rohres *c* enthält den Graphitstab *g*, auf welchen sich das innerste Rohr *d* stützt. Bei einer Erwärmung des unteren Theiles dehnt sich *l* merklich aus, während der Graphitstab keine erhebliche Längenausdehnung zeigt; dementsprechend sinkt die Röhre *d* gegen *c* ein wenig abwärts. Auf dem oberen Ende von *d* liegt der kurze Arm eines Winkelhebels, dessen Drehpunkt, wie das ganze übrige Zeigerwerk, auf einer mit dem Rohre *c* fest verbundenen Platte angebracht ist. Durch eine feine Nickelkette wird die Bewe-

[1]) Fischer, „Chem. Technologie der Brennstoffe" **1880,** 159 u. 401; Fischer's Jahresber. **1885,** 1208.

[2]) Mittelst dieser Gold-Silber- und Gold-Platin-Legirungen, deren Schmelzpunkte (siehe 3. Bd.) man beobachtet, kann man Temperaturen zwischen rund 950 und 1750 auf etwa 20—30° genau ermitteln.

[3]) Post's chem. techn. Analyse I, 42.

gung des längeren Hebelarms auf die Achse des Zeigers übertragen; eine feine, mit dieser Achse verbundene Spiralfeder verhindert ein todtes Spiel des Zeigerwerkes. Die einander eng umschliessenden Röhren *c* und *d* nehmen immer sehr nahe gleiche Temperaturen an, erleiden also gleiche Ausdehnung und geben desshalb zu keiner Bewegung des Zeigerwerkes Anlass, nur die Ausdehnung des Stückes *l* gegenüber dem Graphitstab *g* bewirkt die Drehung des Zeigers; es braucht also nur der Theil *l* der Einwirkung der zu messenden Temperatur ausgesetzt zu werden. — Soll das Pyrometer in horizontaler Lage verwendet werden, so erhält das Zeigerwerk eine etwas andere Anordnung derart, dass die Achse des Zeigers in die Verlängerung des Röhrenstücks zu liegen kommt und die Dose mit der Scala wieder vertical steht.

Die Indexscheibe des Graphitthermometers ist bis auf 1200° graduirt. Ziemlich genau giebt es die Temperatur bis etwa 450° an[1]). Man hat es vor rascher Abkühlung zu hüten, weil es sonst ganz erhebliche Fehler zeigt, die aber nach einigen Stunden zum Theil wieder verschwinden. Ist das Instrument unrichtig geworden, so lässt es sich wieder justiren mit Hülfe eines beigegebenen Schlüssels, dessen eines Ende einen Schraubenzieher bildet, während das andere die Form eines Uhrschlüssels hat. Mittelst dieses Schraubenzieherendes löst man eine Verschlussschraube *s* (Fig. 83), steckt das andere Ende in die dadurch freigewordene Oeffnung und führt durch Drehung den Zeiger in die richtige, der herrschenden Temperatur entsprechende Stellung zurück. Die Verfertiger empfehlen, die Justirung vorzunehmen, während sich der empfindliche Theil des Instrumentes in lebhaft siedendem Wasser befindet; der Zeiger muss dabei natürlich auf 100° gestellt werden.

Ueber alle sonstigen Mittel zur Messung höherer Temperaturen berichtet Fischer in seiner „Chemischen Technologie der Brennstoffe". (Vgl. auch den Abschnitt „Thonwaaren" von Prof. Seger in diesem Bande der „Untersuchungs-Methoden".)

4. **Neue analytische und praktische Erfahrungen.** Ueber die Bestimmung der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Naphtalin etc.) durch Absorption mittelst absoluten Alkohols, wodurch eine Trennung dieser für die Leuchtkraft des Leuchtgases bekanntlich sehr wichtigen Bestandtheile von den eigentlich gasförmigen anderen Bestandtheilen der „schweren Kohlenwasserstoffe" erzielt wird, haben Hempel[2]) und Dennis berichtet. (Näheres im Abschnitte „Leuchtgas.")

[1]) Fischer, Dingl. **230,** 321.

[2]) Ber. **1891,** 1162.

Man ist sich in letzter Zeit immer mehr darüber klar geworden, dass die Kupferchlorür-Lösung — einen so äusserst scharfen qualitativen Nachweis des Kohlenoxydes (siehe im Abschnitte „Luft") sie auch in Verbindung mit Palladiumlösung gestattet — keineswegs das Ideal eines quantitativen Absorptionsmittels ist. Von der mehrfach constatirten Beobachtung ausgehend, dass bei Absorption des Kohlenoxydes statt einer Verminderung eine ganz bedeutende Vermehrung[1]) des Gasvolumens eintritt, hat Hempel[2]) nachgewiesen, dass Kupferchlorür Aethylen absorbirt. Verwendet man eine solche bereits mehrfach zur Prüfung von schwere Kohlenwasserstoffe in nennenswertheren Mengen enthaltenden Gasen gebrauchte Kupferlösung zur Absorption von Kohlenoxyd, so kann eine gewisse Quantität von Aethylen wieder freigemacht werden. Man muss also bei allen Gasen, die mehr als Spuren von schweren Kohlenwasserstoffen enthalten, dieselben erst auf bekannte Weise entfernen, ehe man die Bestimmung des Kohlenoxydes vornimmt.

Diese öfters eintretende Volumenvermehrung ist u. A. auch von Markel, Drehschmidt und Leybold beobachtet worden. Nach letzterem hat man sich sorgfältig davor zu hüten, die Kupferchlorürlösung an offener Luft stehen zu lassen, da sie unter diesen Umständen Sauerstoff absorbirt und diesen bei der Kohlenoxydbestimmung gegen das absorbirte Kohlenoxyd wieder entbindet. Der hierdurch verursachte Minderbetrag kann bis zu $^1/_2$ Proc. Kohlenoxyd betragen, d. h. man wird in sehr vielen Fällen auf diese Weise gar kein Kohlenoxyd oder selbst eine kleine Volumenvermehrung finden. Der Fehler beschränkt sich nicht allein auf die Kohlenoxydbestimmung, sondern macht sich auch bei der Wasserstoffbestimmung des Gasrestes in sehr fühlbarer Weise geltend. Man fülle desshalb zu allen genauen Analysen (von Leuchtgas u. s. w.) die Kupferchlorürlösung heiss in kleine Fläschchen, welche etwas Kupferblech enthalten, bewahre die Flüssigkeit stets wohlverschlossen auf und bedecke das Glasgefäss, aus welchem die Kupferlösung in die Bunte'sche Bürette zur Absorption des

[1]) Selbstverständlich ist hierunter nicht die öfters bei Anwendung der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung in Folge Bildung von gasförmigem Ammoniak auftretende Volumenvermehrung zu verstehen. Man hat ja — auch bei den gewöhnlichen technischen Betriebsanalysen — desshalb stets vor der Ablesung des gefundenen Kohlenoxydes die Absorptionsflüssigkeit durch Wasser zu ersetzen, was bei gewöhnlichen CO_2- und O-Bestimmungen nicht unbedingt nöthig ist. Ebenso versteht sich, dass man sich überzeugt haben muss, dass die Bürette absolut dicht schliesst.

[2]) Ber. **1887**, 2344. Vergl. auch das auf S. 57 dieses Bandes hierüber Gesagte.

Kohlenoxydes aufsteigen soll, sofort mit einer dicht schliessenden Glasplatte, auch wenn es sich nur um 1—2 Minuten langes unbenutztes Stehen der Flüssigkeit handelt.

Winkler[1]) giebt in Anbetracht dieser Uebelstände dem Bedauern Ausdruck, dass wir keine organische Substanz kennen, welche die Fällbarkeit der Kupferchlorürlösung durch Kalihydrat verhindert, sonst hätten wir ein vortreffliches Absorptionsmittel für Kohlenoxyd, welches letzteres sofort in kohlensaures Salz verwandeln und also eine wirkliche dauernde Bindung des genannten Gases ermöglichen würde[2]).

Winkler (l. c.) und mit ihm sehr viele andere Chemiker[3]) ziehen die ammoniakalische Kupferchlorürlösung der salzsauren vor. Winkler empfiehlt, für genaue Bestimmungen von Kohlenoxyd zwei Absorptionspipetten anzuwenden, von welchen die zweite möglichst frische Füllung enthält, und sodann noch das Gas vor der Ablesung in einer besonderen, verdünnte Schwefelsäure enthaltenden Absorptionspipette von Ammoniak zu befreien.

Bei der Bereitung der gebräuchlichen Absorptionsflüssigkeiten für die technische Gasanalyse pflegt zwar eine gewisse Willkür zu herrschen, indem man sich nicht ganz strenge an bestimmte Gewichtsvorschriften hält. Immerhin dient aber die Kenntniss solcher einigermaassen zur Richtschnur und geben wir desshalb hier die Vorschrift von Leybold[4]).

Reagentien zur Gasanalyse. Natronlauge 1 : 3. Alkalische Pyrogallollösung, stets frisch gemischt[5]) aus 3 Vol. Natronlauge 1 : 3 und 1 Vol. Pyrogallussäure 1 : 5. Concentrirte Lösung von Kupferchlorür in concentrirter Salzsäure. Gesättigtes Bromwasser (Schütteln von destillirtem Wasser mit Brom) für schwere Kohlenwasserstoffe.

Hier möge schliesslich eine beachtenswerthe Notiz von Jurisch[6]) über die Berechnung des Ausnutzungsgrades der Gase Platz

---

[1]) Z. anal. Ch. **1889**, 269.

[2]) Versetzt man nach Winkler (l. c.) salzsaure Kupferchlorürlösung, die Kohlenoxyd absorbirt enthält, mit Kalilösung, so scheidet sich Kupferoxydul ab, welches aber fast augenblicklich sich in fein vertheiltes schwarzes Kupfer unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumcarbonat verwandelt.

[3]) Leybold giebt in seinen trefflichen, auf S. 781 citirten „Beiträgen zur technischen Gasanalyse" der salzsauren Kupferchlorürlösung den Vorzug.

[4]) J. Gasbel. **1890**, 257.

[5]) Jedenfalls aber stets möglichst unter Luftabschluss gehalten und bei den im Betriebe regelmässig Tag für Tag stattfindenden Prüfungen hinlänglich oft erneuert. Man überzeugt sich durch eine zeitweise angestellte Sauerstoffbestimmung der Luft von der relativen Frische und Wirksamkeit der Lösung.

[6]) Chem. Ind. **1890**, 46.

finden. Beträgt der Gehalt eines zur Hervorbringung einer chemischen Reaction zu benutzenden Gases (z. B. Kalkofengase) an wirksamen Bestandtheilen (Kohlensäure) vor Eintritt in den Process V Vol. Proc. und nach Austritt aus dem Process v Vol.-Proc., so wird in Fabriken vielfach der Ausnutzungsgrad des wirksamen Gases aus der Proportion

$$V : V - v = 100 : n$$
$$n = \frac{100\ (V - v)}{V}$$

bestimmt. Diese Berechnung ist indessen falsch, denn v bezieht sich auf ein anderes Volumen als V, da ja durch die Absorption eines Theiles des wirksamen Gases eine Volumenreduction stattgefunden hat. Es ergiebt sich vielmehr der Ausnutzungsgrad y des wirksamen Gases in Proc. der angewendeten Menge aus den Proportionen:

$$V : \frac{100\ (V - v)}{100 - v} = 100 : y$$
$$y = 100\,\frac{100\ (V - v)}{(100 - v)\ V}.$$

Je „reicher" das betr. Gas, je grösser also die bei dem betr. Processe stattfindende Volumenreduction desselben ist, desto grösser ist selbstverständlich der durch die obige falsche Berechnung des Ausnutzungsgrades begangene Fehler.

5. **Die Bestimmung von Feuchtigkeit und Russ in Betriebsgasen**[1]). a) Der Wassergehalt verschiedener Verbrennungsgase (Ziegel-, Potasche-, Hochöfen) ist nach Fischer (l. c.) oft so gross, dass sich ein Theil desselben schon in dem Ansaugrohr verdichtet, so dass eine genaue Bestimmung hier kaum durchführbar ist. Die Brennstoffe enthalten meist so viel Wasser, dass die directe Bestimmung des in den Gasen enthaltenen weniger Werth hat. Ist sie aber erforderlich, so werden 40—50 l des Gases durch eine dünne Schicht Asbest, dann durch concentrirte Schwefelsäure angesaugt, aus deren Gewichtszunahme die Menge des Wasserdampfes sich ergiebt. Empfehlenswerth hierfür ist der kleine Apparat von Reischauer (Abbildung l. c.), bei welchem die beiden senkrechten, mit Bimssteinstückchen gefüllten Schenkel unten durch eine in der Richtung des Gasstromes schräg ansteigende Kugel verbunden sind, so dass es leicht ist, die Bimssteinstückchen durch Neigen des Apparates mit der in der Kugel befindlichen Schwefelsäure zu benetzen. Der ganze Apparat steckt in einem hölzernen Halter.

[1]) Vergl. Fischer, „Chemische Technologie der Brennstoffe", 1. Aufl., S. 222 u. 223.

b) Den Russ bestimmt man (in den Rauchgasen etc.) nach Scheurer-Kestner[1]), indem man etwa 1 Stunde lang das betreffende Gas durch ein mit einer 20 cm langen Asbestschicht versehenes Verbrennungsrohr saugt, trocknet, den abgesetzten Russ im Sauerstoffstrom verbrennt und hieraus die Menge der gebildeten Kohlensäure berechnet.

6. **Erklärung der Begriffe Generatorgas, Gichtgas, Wassergas und Mischgas**[2]). Wer sich mit Analysen von Generatorgas, Wassergas etc. beschäftigen will, muss vor allen Dingen auch vollkommen klare Vorstellungen mit diesen Begriffen verbinden, was bei den jungen in die Praxis eintretenden Chemikern nicht immer der Fall zu sein pflegt.

Wir haben bereits im Abschnitte „Brennmaterialien" bei dem Capitel „Untersuchung der Rauchgase" der Vortheile der Gasfeuerung vor der gewöhnlichen Rostfeuerung vorübergehend gedacht und betont, dass man bei ersterer in der Regel mit dem $1^1/_4$, $1^1/_2$ bis höchstens 2fach theoretisch berechneten Luftüberschusse auskomme, während man bei Rostfeuerung bis zum 4fachen Ueberschusse kommen und den $2^1/_2$fachen Ueberschuss als sehr gute Leistung betrachten kann. Weitere Vortheile der Gasfeuerung sind: ihre viel grössere Reinlichkeit (was namentlich auch für ihre Anwendung in der keramischen Industrie von Bedeutung); die Möglichkeit der Verfeuerung von geringwerthigem Brennmaterial; die leichte Regulirbarkeit der Verbrennung; die Möglichkeit der Vorwärmung der Heizgase und der Verbrennungsluft, sowie je nach Belieben einer mehr oxydirend oder reducirend wirkenden Flamme. Vor über einem halben Jahrhundert untersuchte Bunsen die von Fabre du Faur in Wasseralfingen zur Heizung im Grossen verwertheten kohlenoxydreichen Gichtgase, was dann den Anlass zur Herstellung eines diesen Gasen ähnlichen Gases in besonderen Generatoren gab. Aber erst die vor etwa drei Jahrzehnten begonnenen technischen Vervollkommnungen in der Erzeugung des Generatorgases durch Einführung der Vorwärmung der Heizgase und der Verbrennungsluft (Regeneratoren von Fr. Siemens) hat der Gasfeuerung den Weg in die chemische Grossindustrie geöffnet und heute schon dominirt sie in den Glas- und Gasfabriken und behauptet eine sehr einflussreiche Stellung in der Keramik und Metallurgie.

[1]) Dingl. **1870,** 34; Fischer l. c.

[2]) Literatur zur Orientirung für Lernende: Das mehrfach in unserem Werke erwähnte treffliche „Lehrbuch der techn. Chemie" von Ost (**1890,** 18—26); für Vorgeschrittenere und Praktiker: Stegmann, „Gasfeuerung und Gasöfen"; Fischer's „Handbuch der chem. Technologie" und „Jahresber. der chem. Technologie" (namentlich die letzteren 10 Jahrgänge).

a) Das Generatorgas[1]), im Wesentlichen ein Gemenge von Kohlenoxyd mit Stickstoff, wird in den Generatoren durch unvollständige Verbrennung des Brennmaterials mit sogen. „Primärluft" erzeugt und am eigentlichen Herde der Verbrennung mit der „Secundärluft" zu Kohlensäure verbrannt. Es wird also bei der Erzeugung des Generatorgases, bei der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlenoxyd, bereits fast $^1/_3$ der Verbrennungswärme des Kohlenstoffes (theoretisch 2417 Calorien von 8083) im Generator frei; dieser Theil geht verloren, wenn das heisse Generatorgas aus dem Generator in langen Kanälen zum Herd der Verbrennung geleitet wird, so dass es sich bis dahin abkühlen kann. Diesen Wärmeverlust gilt es also zu vermeiden, entweder a) bei „heissem Gang", d. h. hoher Temperatur des Generators und Koksfeuerung durch möglichste Kürzung des Gaskanals, oder b) wo lange Kanäle nicht zu vermeiden sind, durch möglichst kalten Gang des Generators. Dieser kalte Gang kann erzielt werden α) durch Vergasen von Stein- und Braunkohle und von Torf (statt Koks), wobei ein Theil der im Generator erzeugten, oben erwähnten 2417 Calorien zur trockenen Destillation des Brennstoffes verwendet wird, mithin in Form von H, CH_4, C_2H_4 (also von „latenter Wärme") den Generator verlässt und später, bei Verbrennung dieser Gase im Herde, wieder zum Vorschein kommt oder β) noch wirksamer durch Einführung von Wasserdampf in den Generator, indem man unter den Rost des Generators ein Gefäss mit Wasser bringt, wobei die strahlende Wärme und die herabfallenden Schlacken Wasser verdampfen; der Wasserdampf wird durch die glühenden Kohlen des Generators in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt und die im ersteren latent gemachte Wärme bei der nachherigen Verbrennung wieder frei.

Man unterscheidet demnach zwischen Generatoren mit heissem Gang (z. B. der Schlitzgenerator von Liegel für Koks und der Generator von Gröbe-Lürmann für Steinkohlen) und zwischen solchen mit kaltem Gang (z. B. die Siemens'schen Treppenrost-Generatoren).

Wie ist nun die durchschnittliche chemische Zusammensetzung dieser Generatorgase? Gehen wir von einem idealen Generatorgase aus, das durch Verbrennung von 100procentigem Koks (also chemisch reinem C) in Luft zu CO gebildet wurde, so gäben 100 Raumtheile Luft mit 20,8 Raumtheilen Sauerstoff 41,6 Raumtheile Kohlenoxyd auf 79,2 Raumtheile Stickstoff, oder in Procenten:

34,4 Proc. CO
65,6 - N

[1]) Wir folgen hier den Darlegungen im erwähnten Ost'schen „Lehrbuche der techn. Chemie".

In Wirklichkeit ist dem Generatorgas stets etwas Kohlensäure beigemengt und wenn statt Koks Steinkohle, Braunkohle oder Torf angewendet werden, auch die durch trockene Destillation entstehenden Gase Wasserstoff, Methan, Aethylen und Wasserdampf.

Zwei Proben Generatorgas enthielten nach Ost (l. c.)

	I.			II.	
CO	22·8 Vol.-Proc.	32·4 Proc. brennbare Gase	19·5 Vol.-Proc.	27·3 Proc. brennbare Gase	
H	2·2 -		5·7 -		
CH_4	7·4 -		— -		
C_2H_4	— -		2·1 -		
CO_2	3·6 -	67·6 Proc. todte Gase	7·7 -	72·6 Proc. todte Gase	
O	0·5 -		— -		
N	63·5 -		64·9 -		
	100·0 Vol.-Proc.		99·9 Vol.-Proc.		

Generatorgas II ist, wie aus seinem höheren Gehalt an Kohlensäure und todten Gasen hervorgeht, schlechter bereitet als I.

Ein Cubikmeter Generatorgas entwickelt bei der Verbrennung etwa 1000 Calorien; die Verbrennungstemperatur ist niedrig in Folge des hohen Gehaltes an Stickstoff, so dass die Flamme durch geringe Abkühlung schon zum Erlöschen gebracht werden kann.

b) Das Gichtgas (Hochofengas) ähnelt in seiner Zusammensetzung dem Generatorgase, hat aber in Folge grösseren Kohlensäuregehaltes[1]) und seiner beträchtlichen Menge Flugstaub wenig Werth (Verwendung zum Heizen der Dampfkessel). Mehr Werth hat das dicht unter der Gicht geschöpfte, H- und CH_4-haltige Gas.

Hierher gehören auch die bei der Koksgewinnung gebildeten, ebenfalls zur Dampfkesselheizung benutzten Gase.

c) Das Wassergas. In mit Koks oder Anthracit beschickten Generatoren wird zunächst durch Einblasen von Luft („Heissblasen") die zu dem Umsetzungsprocesse

$$C + H_2O = CO + 2H$$

nothwendige hohe Temperatur (1000—1200°) erzeugt, wobei (geringwerthiges, im Wesentlichen aus CO und N bestehendes) Generatorgas entweicht und getrennt aufgefangen wird. Alsdann wird umgestellt und Wasserdampf eingeblasen („Kaltblasen") und das entwickelte Wassergas ebenfalls gesammelt. So wechselt Heiss- und Kaltblasen periodisch mit einander ab.

Das ideale Wassergas würde enthalten:

50 Vol.-Proc. H oder 6,67 Gew.-Proc. H
50 - CO - 93,33 - CO

[1]) Man hat versucht, das Gichtgas durch Leiten über glühende Kohlen ($CO_2 + C = 2\,CO$) verwendungsfähiger zu machen.

Thatsächlich enthält es stets etwas Stickstoff und Kohlensäure. Man hat zu niedere Temperaturen zu vermeiden, weil sonst die Nebenreaction

$$C + 2H_2O = CO_2 + 4H$$

sich zu sehr geltend macht.

Ost (l. c.) giebt folgende Tabelle der chemischen Zusammensetzung von Wassergas[1]) in verschiedenen Perioden des Kaltblasens:

	Nach 1 Min.	Nach $2^1/_2$ Min.	Nach 4 Min.
Wasserstoff	44·8	48·9	51·4
Kohlenoxyd	45·2	44·6	40·9
Kohlensäure	1·8	3·0	5·6
Methan	1·1	0·4	0·2
Stickstoff	7·1	3·1	1·9
	100·0	100·0	100·0

Vorläufig geht noch nahezu der vierte Theil der theoretisch erzielbaren Calorien des Brennmaterials bei der Wassergasfabrikation verloren[2]). Die grossen Vortheile seiner Anwendung überwiegen aber diesen Verlust. In Folge seines hohen Wasserstoffgehaltes und der relativ kleinen Flamme des brennenden Wassergases ist letzteres in hohem Grade geeignet, als rasch und billig herstellbares Schweiss- und Schmelzmittel (Schmelzen von Stahl im Siemens-Martin-Ofen, von Gold und Silber u. dgl.) angewendet zu werden. Einen sehr ausgedehnten Gebrauch findet auch das Wassergas zur Herstellung von carburirtem Leuchtgase. In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika hat sich namentlich letztere Fabrikation bei sehr natürlichen Vorbedingungen entwickelt. In Nord-Amerika finden sich reichliche Lager von Anthracit, also einer zur Gasfabrikation ungeeigneten, zur Wassergasfabrikation dagegen sehr geeigneten Kohle. Auf der anderen Seite stehen Erdölrückstände zur Carburirung in grossen Mengen zur Verfügung.

d) Das Mischgas ist ein wasserstoffreiches Generatorgas, welches durch gemeinsames Einblasen von Luft und Wasserdampf in erhitzte Kohlen dargestellt wird. Der bei dem Wassergas in zwei Phasen (Heissblasen und Kaltblasen) intermittirend verlaufende Process wird

[1]) Ausführlichere Zusammenstellungen der chem. Zusammensetzung von Generatorgas, Gichtgas, Wasser- und Mischgas finden sich im 3. Bd. dieses Werkes.

[2]) Man kann rechnen, dass 1 kg reiner Kohlenstoff (= 1,2 kg Koks) beim Heissblasen 3,7 cbm Generatorgas mit $3{,}7 \times 900 = 3330$ Cal. und beim Kaltblasen 1 cbm Wassergas mit 2880 Cal., zusammen 6210 Cal. von 8083 Cal. der Kohle = 77% des idealen Heizwerthes liefern.

also hier zu einem gleichzeitigen und continuirlichen. Das Mischgas ist von grosser zukünftiger Bedeutung für die Kleinindustrie und die Gewerbe, da es ein im Verhältnisse zum Steinkohlengase beträchtlich billigeres Gas für die Gaskraftmaschinen liefert.

Da man durch Mischen von Wassergas und dem beim Heissblasen erhaltenen Generatorgas ein Gemenge gleicher Zusammensetzung erhält, welches thatsächlich für Gaskraftmaschinen verwendet wird, so erscheint nach Fischer[1]) die Bezeichnung „Mischgas" passender als die bisher vielfach übliche „Dowsongas". Denn das Verfahren von Dowson ist keineswegs neu[2]) und der von ihm vorgeschlagene Apparat dürfte wohl kaum noch so gebaut werden, wie die Patentschrift angiebt[3]).

Man kann annehmen, dass das Mischgas rund etwa zur Hälfte aus Stickstoff und etwa zum vierten Theil aus Kohlenoxyd (ca. 22 bis 28 Proc.) und aus 16—20 Proc. Wasserstoff neben einigen Procenten Kohlensäure und wenigen Zehntel-Procenten Methan besteht.

Fischer[4]) fand folgende durchschnittliche Zusammensetzung von Mischgas:

Kohlensäure	7·2	Proc.
Kohlenoxyd	26·8	„
Wasserstoff	18·4	„
Methan	0·6	„
Stickstoff	47·0	„
	100·0	Proc.

Bei den hier besprochenen Gasen (Generatorgas, Wassergas, Mischgas) tritt zu den bekannten Bestimmungen von Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd die Ermittelung des Gehaltes an Wasserstoff und Methan, sowie schweren Kohlenwasserstoffen. (Siehe hierüber den folgenden Abschnitt sowie unter „Leuchtgas".)

7. **Allgemeines über die Bestimmung von Wasserstoff, Methan und schweren Kohlenwasserstoffen.** Ehe wir zur Besprechung einzelner Apparate und Verfahren übergehen, seien hier einige allgemeine Bemerkungen über die Bestimmung von Wasserstoff und Methan gemacht. Von diesen beiden Bestandtheilen ist die Ermittelung des ersteren die für den technischen Chemiker wichtigere. Denn bei der Prüfung des Generatorgases, namentlich aber des Wassergases und

[1]) Z. angew. Ch. **1891,** 693.
[2]) Z. angew. Ch. **2,** 156.
[3]) Vgl. Fischer's Jahresber. **1887,** 189.
[4]) Z. angew. Ch. **1891,** 693.

Mischgases, wird es sich in erster Linie um den Wasserstoff handeln, nicht aber um die gegen denselben in beiden letzteren Gasarten völlig zurücktretenden geringen Mengen Methan (siehe die Analysen von Generatorgas S. 799, Wassergas S. 800 und Mischgas S. 801). Im Leuchtgase, in schlagenden Wettern u. dgl. gewinnt dagegen die Ermittelung des Methangehaltes eine grosse praktische Bedeutung.

Man bestimmt den Wasserstoff entweder nach Hempel ohne Zuführung von Luft durch Occlusion mittelst Palladiumschwammes (siehe S. 815) oder nach Vermischung von Luft mittelst erwärmten Palladiumasbestes (Winkler), welcher u. A. bei dem Orsat-Lunge'schen Apparate zur Anwendung gelangt (s. S. 808), resp. mittelst erhitzten Palladiumdrahtes (nach Bunte), welches Verfahren in Combination mit zwei Bunte'schen Büretten von Leybold (siehe Abschnitt „Leuchtgas") weiter ausgebildet wurde. — Das Methan ermittelt man in weiter unter beschriebener Weise nach genügender Zufuhr von Luft oder Sauerstoff, event. auch Knallgas oder Wasserstoff[1]) durch Explosion in der Hempel'schen Explosionspipette[2]). Neuerdings hat Winkler[3]) die Methode Coquillion's[4]) der explosionsfreien Verbrennung von Grubengas mittelst eines elektrisch glühenden Palladiumdrahtes verbessert und führt nach diesem modificirten Verfahren nunmehr die Verbrennung des Methans in einer tubulirten Hempel'schen Pipette aus[5]).

Die schweren Kohlenwasserstoffe (beim Leuchtgase — siehe dieses — die „lichtgebenden Bestandtheile") endlich bestimmt man am einfachsten durch Bromwasser (nach vorheriger Absorption von Kohlensäure und Sauerstoff) oder (und viel exacter!) durch rauchende Schwefelsäure, wobei nach vollzogener Absorption das Gas von den überschüssigen Dämpfen des Absorptionsmittels durch Schütteln mit

---

[1]) Die zur Entwickelung des event. nothwendigen Wasserstoffes dienende Hempel'sche Wasserstoff-Pipette findet sich im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden" beschrieben und abgebildet.

[2]) Neuerdings wendet Hempel (Gasanalytische Methoden 2. Aufl., S. 102) statt des Wassers Quecksilberfüllung an, um die bei dem bedeutenden Drucke der Explosion stattfindende Absorption von Kohlensäure zu vermeiden. Ausserdem ist jetzt die zweite Kugel auf einem besonderen beweglichen Fusse befestigt und mit der Explosionskugel durch einen Gummischlauch verbunden. Beschreibung und Abbildung dieser neuen Pipette siehe im 3. Bd.

[3]) Z. anal. Ch. **28**, 286.

[4]) C. r. **1877**, 458. Sein Grisoumeter (Winkler, „Industriegase" **2**, 249) ist im 3. Bd. dieses Werkes beschrieben und abgebildet.

[5]) Abbildung und Beschreibung dieser neuen Winkler'schen Methode im 3. Bande.

Natron- oder Kalilauge (z. B. in einer Hempel'schen Absorptionspipette) befreit wird, bevor es zur Messung gelangt.

Die Darstellung des Palladiumasbestes für die Wasserstoffbestimmungen erfolgt nach Winkler in folgender Weise: 1 g Palladium löst man in Königswasser, dampft die Lösung im Wasserbade zur Trockene, so dass die anhaftende freie Salzsäure mit möglichster Vollkommenheit entfernt wird, und löst das erhaltene Palladiumchlorür in möglichst wenig Wasser auf. Zu dieser concentrirten Lösung setzt man einige Cubikcentimeter einer kaltgesättigten Lösung von ameisensaurem Natron und soviel kohlensaures Natron, dass die Flüssigkeit stark alkalische Reaction annimmt. Sodann bringt man in dieselbe 1 g recht weichen, langfaserigen Amianth, der, wenn man allen unnützen Wasserzusatz vermieden hatte, die gesammte Flüssigkeit aufsaugt, sich damit in eine dickbreiige Masse verwandelnd. Diese lässt man in gelinder Wärme eintrocknen, wobei sich schwarzes, fein zertheiltes Palladium gleichmässig auf die Asbestfaser niederschlägt. Um dasselbe zum Festhaften zu bringen, muss der so präparirte Asbest bis zur vollkommensten Austrocknung im Wasserbade erhitzt werden, worauf man ihn in warmem Wasser aufweichen, auf einen Glastrichter bringen und durch gründliches Auswaschen von allen anhaftenden Salzen befreien kann, ohne dass desshalb ein Palladiumverlust einträte. Nach erfolgtem Trocknen zeigt das Präparat dunkelgraue Farbe, neigt wenig zum Abfärben und besitzt einen Palladiumgehalt von 50 Proc. Dasselbe ist von hoher chemischer Wirksamkeit, wird aber des sicheren Erfolges halber immer in erhitztem Zustande angewendet.

Nach gleichem Verfahren stellt man den für andere Zwecke[1]) erforderlichen Platinasbest her, doch genügt es, diesem einen Platingehalt von 10—25 Proc. zu geben.

Zur Anfertigung der Verbrennungscapillaren verwendet man nach Winkler[2]) ein gläsernes Capillarrohr von ungefähr 1 mm innerer und 5 mm äusserer Weite, welches man in Stücke von 15—16 cm Länge schneidet. In diese muss der Asbestfaden vor dem seitlichen Abbiegen ihrer Enden eingeführt werden und zwar bewerkstelligt man

[1]) z. B. zur Ueberführung des Schwefelkohlenstoffes im Leuchtgase durch Erhitzen eines kurzen, mit Platin-Asbest gefüllten Verbrennungsrohres zur dunklen Rothglut, wobei der sich bildende Schwefelwasserstoff durch ammoniakalische Silberlösung als Schwefelsilber gefällt und letzteres durch Glühen im Wasserstoffstrome in metallisches Silber übergeführt und als solches gewogen wird. (Schwefelwasserstoff und Acetylen gelangten hierbei schon vor Eintritt des Gases in die Verbrennungsröhre durch ammoniakalische Silberlösung zur Absorption.)

[2]) „Techn. Gasanalyse" **1885**, 87.

dies in folgender Weise: Einige lose Fasern des Palladiumasbestes legt man auf einer Unterlage von glattem Filtrirpapier auf die Länge von etwa 4 cm neben- und aneinander, befeuchtet sie mit wenigen Tropfen Wasser und dreht sie hierauf, indem man mit dem Finger darüber hingleitet, zum feinen, geraden Schnürchen zusammen, welches im feuchten Zustande die Stärke eines kräftigen Zwirnfadens hat. Dieses Schnürchen fasst man an einem Ende mit der Pincette und lässt es, ohne es zu biegen oder zu knicken, von oben in das vertical gehaltene Capillarrohr gleiten. Hierauf füllt man dieses mit Hülfe der Spritzflasche mit Wasser und befördert durch Aufklopfen oder durch seitliches Abfliessenlassen des Wasserfadens das Asbestschnürchen bis in die Mitte der Röhre. Zuletzt lässt man diese sammt ihrer Füllung an einem warmen Orte trocknen, biegt die beiden Rohrenden auf je 3,5—4 cm Länge rechtwinkelig ab und rundet die Schnittflächen vor der Lampe.

B. Einige wichtigere Apparate und Verfahren der technischen Analyse.

1. **Der Fischer'sche Apparat zur raschen Bestimmung von Kohlensäure und Sauerstoff**[1]). Für viele Zwecke der technischen Gasanalyse genügt schon eine Bestimmung von Kohlensäure und Sauerstoff, z. B. für die Untersuchung der Rauchgase (S. 774), welche ja bei einigermaassen hoher Temperatur keine in Betracht kommende Mengen von Kohlenoxyd neben überschüssiger Luft enthalten können und nur da, wo viel kalte Luft sich ihnen beigemischt hat, solches aufweisen. Ja es wird in vielen Fällen schon die alleinige Bestimmung der Kohlensäure in einem Betriebsgase genügen. So kann man ja gerade bei der regelmässigen Prüfung der Rauchgase aus den gefundenen Volumprocenten Kohlensäure die entsprechenden Procente Sauerstoff sich selbst berechnen, da die Summe beider zwischen 20 und 21 Proc. betragen muss (vgl. S. 776), falls nicht Rücksicht auf nennenswerthe Mengen Kohlenoxyd und andere Gase zu nehmen ist. Hierauf und auf der Möglichkeit, aus dem gefundenen Gehalte der Rauchgase an Kohlensäure durch eine einfache Formel[2]) den Wärmeverlust derselben zu bestimmen, beruht denn auch die ständige Controle der Rauchgase durch das selbstthätig den Kohlensäuregehalt anzeigende

[1]) Fischer, „Chem. Technologie der Brennstoffe“ **1880,** 250; Z. angew. Ch. **1891,** 619.

[2]) S. 775 dieses Bandes. Die (dort nicht gegebene) Entwickelung der Formel siehe im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“.

Dasymeter von Siegert und Dürr[1]). Aber auch bei der ständigen Betriebscontrole der Gasgeneratoren genügt nach Thörner[2]) eine schnelle und häufige Bestimmung der Kohlensäure[3]) und es ist nach ihm bei 2—3 Volumproc. Kohlensäure der Generatorbetrieb sehr gut, bei 5—6 Proc. mässig, bei 10 und mehr Proc. sehr schlecht[4]).

Aus dem Gesagten ist der grosse Werth eines handlichen, rasche Bestimmungen von Kohlensäure (und Sauerstoff) gestattenden Apparates für die technischen Gasanalysen leicht ersichtlich. Der Fischer'sche, in Fig. 84 abgebildete Apparat, welcher nur 40 cm hoch, 20 cm breit und so leicht ist, dass man ihn bequem selbst auf weitere Strecken in der Hand tragen kann, entspricht in dieser Beziehung allen billigen Anforderungen und leistet nicht nur der täglichen gasanalytischen Controle der Rauchgas-, Generatorgasfeuerungen etc. der chemischen Grossindustrie gute Dienste, sondern ist auch namentlich sehr practisch für auf Reisen (bei Besuchen von ohne eigene chemische Controle bestehenden Fabriken der Kleinindustrie u. dgl.) auszuführende improvisirte Gasanalysen.

Der untere Theil der zum Messen des zu untersuchenden Gases bestimmten Bürette *A*, welche zur Abhaltung von Temperaturschwankungen von einem weiten Cylinder mit Wasser eingeschlossen wird, ist in Zehntel, der obere in ganze Cubikcentimeter getheilt. Das dickwandige, gläserne Capillarrohr mit den Glashähnen, die nach Fischer[5]) vollkommen dicht schliessen, ist an beiden Enden festgelegt. Das Hahnrohr ist am vorderen Ende umgebogen und mit dem U-Rohr *B* verbunden, dessen Schenkel Baumwolle enthalten, während sich in der

---

[1]) D.R.P. 42639; J. Gasbel. **1888,** 736; Vertretung Walther Dürr, Ingenieur in München. Das Dasymeter ist im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden" beschrieben und abgebildet.

[2]) St. u. E. **1890,** 33.

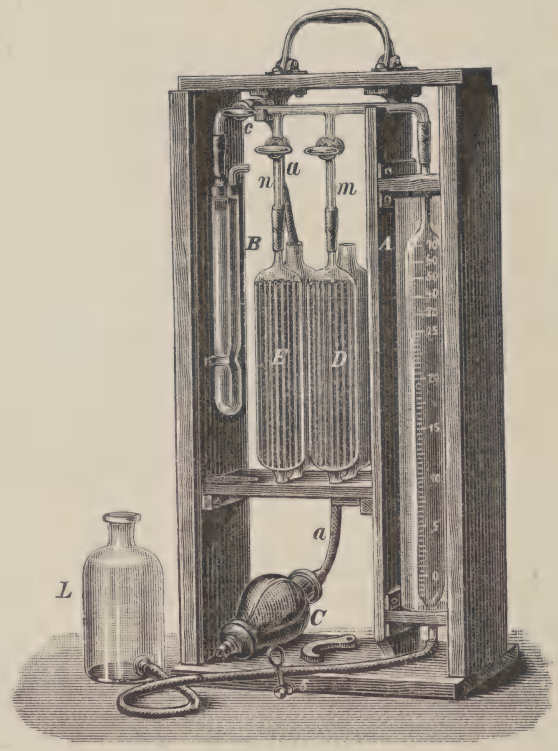
[3]) Ein von Thörner (l. c.) hierfür angegebener einfacher Apparat ist im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden" beschrieben.

[4]) Vgl. die Analysen von Generatorgas auf S. 799 und im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden". Nach Leybold (Dingl. **278,** 181) erhält man übrigens doch jedenfalls ein besseres Bild des Ganges des Generators, wenn man ausser Kohlensäure auch den (ja in wenigen Minuten zu bestimmenden) Gehalt an Kohlenoxyd und Wasserstoff ermittelt, wozu er sich der Bunte'schen Bürette bedient. (Leybold's Methode der Bestimmung von Wasserstoff und Methan mit Hülfe der Bunte'schen Bürette siehe bei „Leuchtgas".)

[5]) „Chem. Technologie der Brennstoffe" **1880,** 247. Bekanntlich bilden nach einiger Gebrauchszeit nicht mehr vollkommen dicht schliessende Hähne eine nicht gar zu selten vorkommende Calamität der technischen Gasanalyse (vgl. S. 63 dieses Bandes).

unteren Biegung — wenigstens nach der älteren Beschreibung Fischer's in seiner „Chem. Technologie der Brennstoffe" — Wasser befindet, um allen Russ und Staub zurückzuhalten und das angesaugte Gas sicher mit Feuchtigkeit zu sättigen, bevor es zur Messung gelangt. Das nach hinten gerichtete Ende des Dreiweghahnes *c* ist durch einen Gummischlauch *a* mit dem Gummisauger *C* verbunden, durch welchen es leicht gelingt, das Gaszuführungsrohr und *B* mit dem zu untersuchenden Gase

Fig. 84.



zu füllen. Die Bindung der Gase geschieht in den unten in Einschnitte festgelegten U-förmigen Gefässen *D* und *E*. Ersteres enthält Kalilauge, letzteres Pyrogallat. Das andere Ende des U-Rohres ist mit einem Kautschukstopfen geschlossen, welcher ein Glasröhrchen enthält; die Röhrchen sind mit einem gemeinschaftlichen schlaffen Gummiballon, zur Abhaltung des atmosphärischen Sauerstoffes, verbunden.

Nachdem man die Bürette *A* durch Heben der Flasche *L* bis zur Marke 100 mit Wasser gefüllt hatt, stellt man den Hahn *c* so, dass

die Verbindung von dem Gummisauger C[1]) durch das Rohr B mit dem Rauchkanal hergestellt ist, und saugt durch 10—15maliges Zusammenpressen von C so lange, bis die ganze Leitung sicher mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt ist. Dieses geschieht am bequemsten in der Art, dass man mit der linken Hand C zusammenpresst, dann mit dem Daumen der rechten Hand den Röhrenansatz r schliesst und nun durch Oeffnen der linken Hand den Ballon aufblähen lässt, den Daumen lüftet, C wieder zusammenpresst u. s. w., bis der Zweck erreicht ist. Nun stellt man den Hahn c wieder wagerecht, öffnet den Quetschhahn von s und senkt die Flasche L, so dass sich die Bürette A mit dem zu untersuchenden Rauchgase bis zum Nullpunkt anfüllt, worauf c durch Vierteldrehung nach links wieder geschlossen wird. Das Gas ist jetzt zwischen den drei Glashähnen und der Wassersäule in A eingeschlossen.

Zur Bestimmung der Kohlensäure öffnet man den Hahn von D und hebt L mit der linken Hand, so dass beim Oeffnen des Quetschhahnes auf s mit der rechten Hand das Gas in die Flasche D übertritt, senkt L wieder, bis die Kalilauge in D etwa zur Schlauchverbindung unter m reicht und treibt das Gas noch einmal durch Heben von L in das Kaligefäss. Durch Senken der Flasche L und vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes lässt man nun die Kalilauge wieder bis zur Marke m aufsteigen, schliesst den Gashahn, öffnet den Quetschhahn, hält die Flasche L so neben die Bürette, dass das Wasser in beiden Gefässen gleich hoch steht, schliesst den Quetschhahn wieder und liest endlich das zurückgebliebene Gasvolumen ab. Der Stand des Sperrwassers giebt direct den Procentgehalt des untersuchten Gases an Kohlensäure. In gleicher Weise lässt man das Gas in das Gefäss E zwei- bis dreimal übertreten, bis keine Volumabnahme mehr erfolgt; die Ablesung nach der erfolgten Einstellung giebt die Menge der Kohlensäure und des Sauerstoffes zusammengenommen.

Ist so die Analyse beendet, so stellt man den Hahn c wieder wagerecht, hebt L, öffnet den Quetschhahn und lässt das Wasser in der Bürette bis auf 100 aufsteigen, stellt c wieder senkrecht, füllt mittelst C die Leitung mit dem zu untersuchenden Gase und nimmt eine neue Probe.

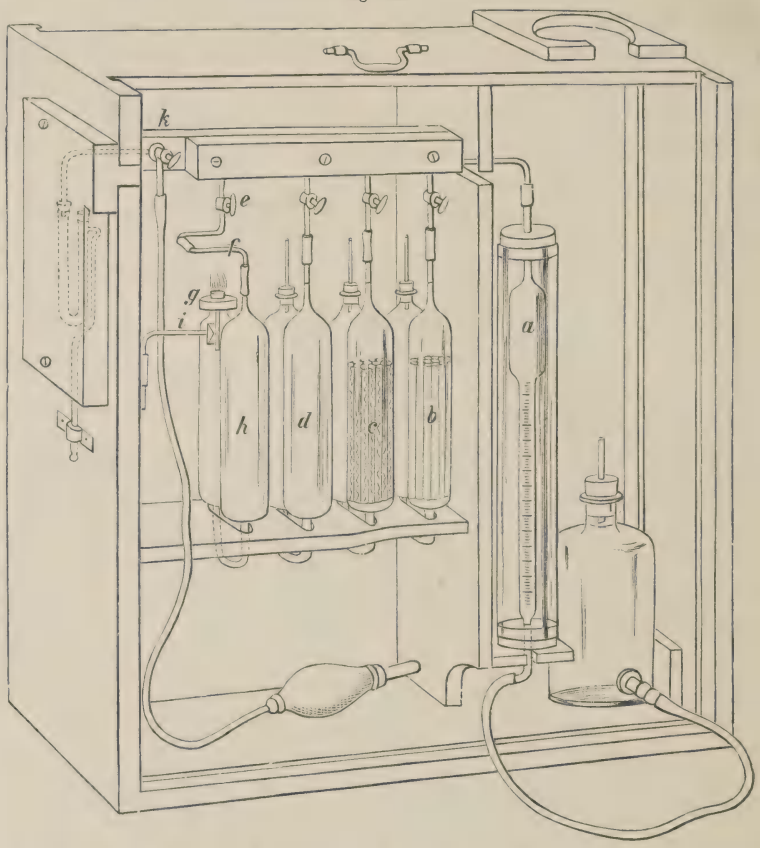
Der Apparat wird vom Universitätsmechaniker W. Apel in Göttingen für 45 Mark geliefert.

---

[1]) Dieser Gummisauger leistet auch beispielsweise beim Ansaugen der in Glaskugelröhren einzuschmelzenden Gasproben (siehe S. 785), beim Anfüllen der Bunte'schen Bürette mit dem zu prüfenden Betriebsgase aus der Leitung u. dgl. m. sehr nützliche Dienste.

2. **Der Orsat-Lunge'sche Apparat**[1]) gestattet die Bestimmung von Wasserstoff mittelst Luft und erwärmtem Palladiumasbest (S. 803). Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd gelangen genau wie beim ursprünglichen Orsat'schen Apparate (S. 61) in den Absorptionsgefässen *b*, *c*, *d* zur Absorption.

Fig. 85.



Gefäss *h* ist bis zu einer am capillaren Halse angebrachten Marke mit reinem Wasser gefüllt. *e* ist ein einfacher Durchgangshahn, an welchen eine zweimal rechtwinkelig gebogene Capillare angeschmolzen ist. Die ebenfalls zweimal im rechten Winkel gebogene Verbrennungscapillare *f*, welche ein Schnürchen von Palladiumasbest (vgl. S. 803) enthält, kann durch das leicht bewegliche, in einer federnden Hülse steckende Spirituslämpchen *g* erwärmt werden.

[1]) Lunge, Chem. Z. **1882,** 262; Chem. Ind. **1882,** 77; Dingl. **245,** 512. Dieselbe wird von Dr. R. Muencke, Berlin N.W. zum Preise von M. 90 geliefert.

Hat man Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd[1]) zur Absorption gebracht, so bringt man zu dem in der Messbürette *a* befindlichen Gasreste durch Oeffnen des Hahnes *k* und Tiefstellen der Flasche so viel Luft, dass das Gesammtvolumen nahezu 100 ccm beträgt, d. h. nahe den Nullpunkt der Theilung erreicht. Hat man es mit einem besonders wasserstoffreichen Gase zu thun, so saugt man nach der ersten Verbrennung und Feststellung der Volumencontraction nochmals Luft ein und verbrennt nochmals. Oder man führt durch *h* Sauerstoffgas statt Luft ein und verbrennt nur einmal.

Hat man nach Zuführung von Luft (resp. Sauerstoff) das Gesammtvolumen abgelesen, so zündet man des Lämpchen *g* an und erwärmt die Verbrennungscapillare mässig, so dass man eben gerade für einen Augenblick sie anrühren kann, ohne sich die Finger zu verbrennen. Nun hebt man die Niveauflasche etwas, um das Gas in *a* unter einen geringen Ueberdruck zu bringen, öffnet Hahn *e* und schickt durch weiteres Heben der Flasche, oder besser durch sanftes Oeffnen eines ihr benachbarten Quetschhahnes, nach Hochstellung der Flasche, das gesammte Gas nach *h*, wobei der Palladiumasbest an dem dem Gasstrome entgegengesetzten Ende in lebhaftes Glühen geräth. Hat das Wasser die obere Marke von *a* erreicht, so befördert man das durch dieses einmalige Hinüber- und Herüberführen meistens vollständig von Wasserstoff befreite Gas nach *a* zurück und liest ab. Vorsichtshalber kann man das Hin- und Herführen des Gases noch einmal wiederholen und sich von der Constanz des Volumens überzeugen. Wie schon S. 794 erwähnt wurde, ist die Absorption des Kohlenoxydes durch Kupferchlorür keineswegs das Ideal einer quantitativen Bestimmung, was man namentlich bei relativ so kohlenoxydreichen Gasen wie den Generatorgasen (siehe ihre chemische Zusammensetzung S. 799 und im 3. Bd. dieses Werkes) zu beachten hat. Man muss desshalb nach beendeter Wasserstoffabsorption und nach Ablesung der Volumencontraction das Gas noch in dem Absorptionsgefässe *b* von seinem, vom Kohlenoxyd herrührenden Kohlensäuregehalte befreien und alsdann die Gesammtcontraction in der Messbürette *a* ablesen.

Beispiel. Ein Generatorgas gab in der Messbürette *a* folgende Ablesungen:

1.	Nach Absorption der Kohlensäure	3·2
2.	- - des Sauerstoffes	3·2
3.	- - - Kohlenoxydes	24·2

[1]) Wenn das Kohlenoxyd nur in geringen Mengen (nicht über 2—3 Proc.) vorhanden ist, so kann man zur Bestimmung des Wasserstoffes besser die Absorption durch Kupferchlorür unterlassen und das (seinem Procentgehalte nach durch einen vorherigen Versuch ermittelte) Kohlenoxyd direct mit dem Wasserstoff verbrennen.

4. Nach Vermischung mit Verbrennungsluft 0·9
(also 24·2 — 0·9 = 23·3 Luft hinzugeführt)
5. Nach Verbrennung des Wasserstoffes 10·8
(also 10·8 — 0·9 = 9·9 Contraction)
6. Nach Absorption der beim Verbrennen aus dem unabsorbirten Kohlenoxyd gebildeten Kohlensäure 11·4
(also 11·4 — 0·9 = 10·5 Gesammtcontraction).

Man hat also in diesem Generatorgase:

Kohlensäure	3·2 Proc.
Sauerstoff	0·0 -
Kohlenoxyd[1])	21·6 -
Gasrest (Stickstoff, Wasserstoff und etwas Methan)	75·2 -
	100·0 Proc.

Wie viel Wasserstoff waren nun in diesem Gasreste? Die Gesammtcontraction des Volumens nach der Verbrennung des Wasserstoffes und nach Absorption der vom unabsorbirten Kohlenoxyd herrührenden Kohlensäure betrug = 10,5. Da nun das in diesen 10,5 ccm enthaltene Volumen Kohlensäure (11,4 — 10,8 = 0,6 ccm) genau gleich ist dem ursprünglich vor der Verbrennung vorhandenen unabsorbirten Kohlenoxyd (also ebenfalls 0,6 ccm) und da ferner sowohl 2 Volumina Wasserstoff als 2 Volumina Kohlenoxyd je 1 Volumen Sauerstoff zur Verbrennung gebrauchen, um in Form von Wasser resp. Kohlensäure nach vollzogener Gesammtcontraction verschwunden zu sein, so ist klar, dass man durch Multiplication letzterer mit $^2/_3$ das ursprünglich im Generatorgase vor der Verbrennung vorhandene Gesammtvolumen Wasserstoff + (nach der Absorption des CO) unabsorbirt gebliebenes Kohlenoxyd finden wird.

Die Gesammtcontraction $10{,}5 \times {}^2/_3$ giebt 7,0 ccm oder Vol.-Proc. Wasserstoff + unabsorbirt gebliebenes Kohlenoxyd. Letzteres ist aber gleich dem nachträglich absorbirten Volumen Kohlensäure, also = 0,6 ccm oder Vol.-Proc.

Man hat also gefunden:

Kohlensäure	3·2 Proc.
Sauerstoff	0·0 -
Kohlenoxyd	21·6 -
Wasserstoff (7·0 — 0·6)	6·4 -
Stickstoff u. etwas Methan	68·8 -
	100·0 Proc.

[1]) Es wurden absorbirt: 24,2 — 3,2 = 21,0 Proc. Kohlenoxyd. Ferner nachträglich noch absorbirt 11,4 — 10,8 = 0,6 Proc. von der Verbrennung von unabsor-

3. **Der Thörner'sche Universal-Apparat** zur vollständigen Analyse von Industriegasen[1]), welcher alle zur Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff, schweren Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan, sowie zur elektrolytischen Herstellung von reinem Sauerstoff und Knallgas nöthigen Absorptions- und Entwickelungs-Apparate in compendiöser Form enthält, ist im 3. Bande näher beschrieben.

4. **Fischer's Apparat** zur Untersuchung von Generator-, Wasser- und Mischgasen[2]) hat nach mehrfach vorgenommenen Verbesserungen[3]) seiner ursprünglichen, auf dem Princip des Apparates von Frankland[4]) basirenden Construction[5]) nunmehr folgende Form angenommen.

Es ist sehr wohl zu beachten, dass der Fischer'sche, mit Quecksilberfüllung und beschränkten Mengen von Absorptionsflüssigkeit arbeitende Apparat, was Genauigkeit der Resultate betrifft, nicht den bisher beschriebenen, Wasser als Sperrflüssigkeit und grössere Mengen von Absorptionsmitteln anwendenden Apparaten, sondern den wissenschaftlich vollkommen exacten gasanalytischen Methoden, wie von Bunsen u. s. w. anzureihen ist, mit welcher hohen Genauigkeit eine sehr befriedigende praktische Handlichkeit des Apparates sich vereinigt.

Der Apparat, dessen Zünder gegen früher[6]) verbessert wurde, besteht wesentlich aus dem birnenförmigen Arbeitsbehälter A (Fig. 86) und dem mit Standrohr D verbundenen Messrohr M. Die beiden Quecksilberflaschen F und L hängen in entsprechend ausgeschnittenen Holzstücken z, welche durch Blechstreifen m mit Gelenk x bezw. Bügel w verbunden sind und dadurch leicht und sicher an den mit entsprechenden Einkerbungen versehenen Holzstäben H in beliebiger Höhe aufgehängt werden können. Die eine Bohrung des Gummistopfens der Flasche A trägt das durch starkwandigen Kautschukschlauch mit F verbundene Rohr a, durch die andere führt der Zünder g. Derselbe besteht aus einem Nickelrohr, durch welches isolirt ein Nickeldraht geführt ist. Oben sind beide Theile mit Ansätzen versehen, welche durch einen

---

birt gebliebenem Kohlenoxyd herrührende Kohlensäure, die einem gleich grossen Volumen Kohlenoxyd entspricht. Also waren vorhanden 21,0 + 0,6 = 21,6 Proc. CO.

[1]) Chem. Z. **1891,** 767.

[2]) Z. angew. Ch. **1891,** 694.

[3]) Z. angew. Ch. **1890,** 592.

[4]) Chem. N. **36,** 249; Dingl. (1878) **227,** 252; J. chem. soc., Serie 2, **6,** 109. Fischer's „Chem. Technologie der Brennstoffe" **1880,** 233.

[5]) Fischer, „Chem. Technologie der Brennstoffe" **1880,** 239.

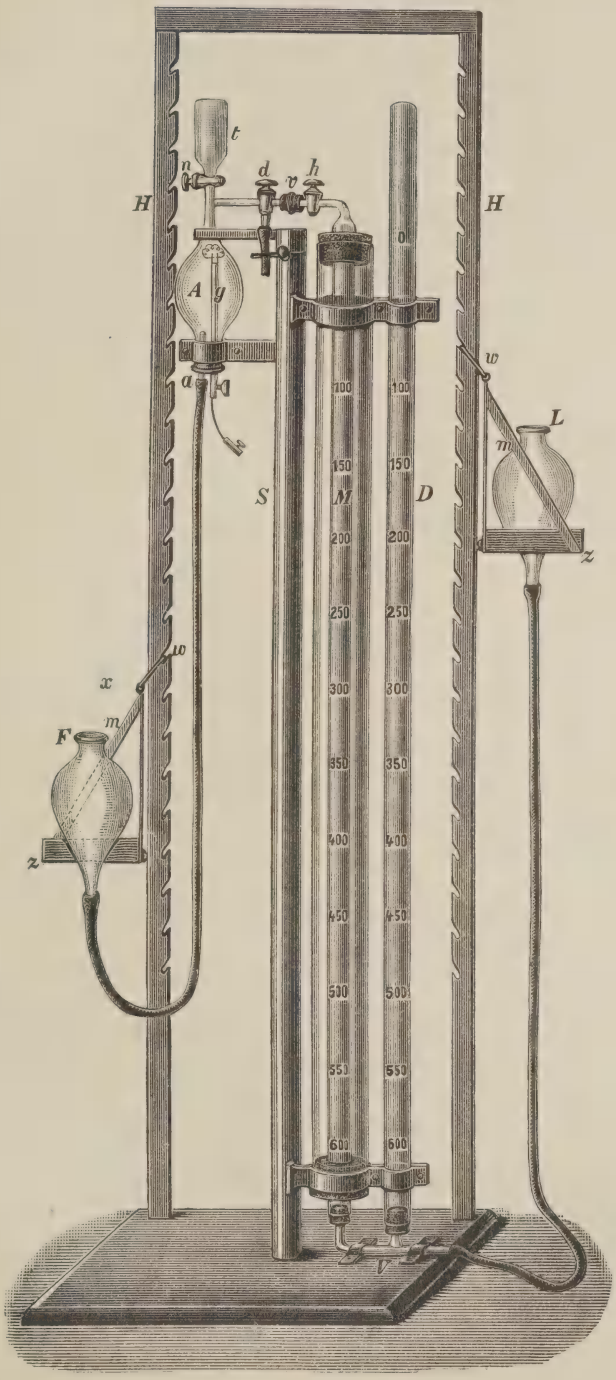
[6]) Z. chem. Ind. **1887,** 6; Z. angew. Ch. **1890,** 591; 2. Aufl. der „Untersuchungs-Methoden" S. 573, Fig. 62.

spiralförmig gewundenen Platindraht verbunden sind. Unten ist die Vorrichtung mit zwei Klemmschrauben versehen. Damit der Platindraht gleichmässig glüht, ohne abzuschmelzen, empfiehlt es sich, in den Stromkreis einen veränderlichen Widerstand einzuschalten und mit der rasch abnehmenden Stromstärke entsprechend zu verringern; bei Verwendung von 3—4 kräftigen Elementen kann man so den Draht 1—$1^1/_2$ Minuten, also genügend lange, rothglühend erhalten, ohne dass er abschmilzt; wird der Draht hellroth glühend, so ist der Vorsicht wegen der Widerstand zu vergrössern.

Bei Ausführung der Analyse füllt man die Rohre *A*, *M*, *D* durch Heben der beiden Flaschen mit Quecksilber, schliesst die Quetschhähne auf den Schläuchen und die drei Glashähne, so dass das Schlauchende des Dreiweghahnes *d* mit Wasser (oder Quecksilber) gefüllt bleibt, steckt das eine ausgezogene Ende der die Gasprobe enthaltenden zugeschmolzenen Glaskugel hinein, bricht die Spitze innerhalb des Schlauches ab, taucht das andere Ende in Wasser (oder Quecksilber), bricht auch hier die Spitze ab, dreht Hahn *d* so, dass die Verbindung mit Rohr *A* hergestellt ist und saugt die Gasprobe durch Senken der Quecksilberflasche *F* nach *A* herüber. Nun dreht man Hahn *d* und *h* um 90° und treibt durch Heben der Quecksilberflasche *F* und Senken der anderen Flasche *L* die erforderliche Menge des Gases in das Messrohr *M*. Ist im Rohre *A* ein Gasrest und etwaiges übergesogenes Wasser enthalten, so drückt man diese durch Hahn *d* nach aussen. Nun wird die Gasprobe gemessen[1]), durch Trichter *t* 0,6—0,8 ccm Kalilauge in das Rohr *A* gelassen, dann die Gasprobe aus *M* nach *A* übergeführt, nach der Bindung der Kohlensäure wieder nach *M*; man lässt dabei aber die Kalilauge nur bis zu einer unmittelbar vor *d* angebrachten Marke steigen, welche bei der Calibrirung des Rohres berücksichtigt werden kann. Ist so Kohlensäure bestimmt und auf Sauerstoff mit Pyrogallol geprüft, so muss Rohr *A* bis Hahn *d* sorgfältig gereinigt werden, da sonst nach der Explosion ein Theil der gebildeten Kohlensäure sofort gelöst wird, so dass die Contraction zu gross ausfällt. Dieses geschieht durch Eingiessen von etwa 5 ccm Wasser in den Trichter *t*, Senken der Flasche *F*, dann Heben derselben, so dass die Flüssigkeit durch Hahn *d* in eine (durch ein kurzes

[1]) Das Messen der Gasprobe kann natürlich doppelt ausgeführt werden, um jeden Irrthum auszuschliessen, indem man einmal das Quecksilber im Standrohre *D* auf etwa 0, dann auf 600 einstellt. Die im Rohre *M* eingeschlossene Gasprobe, auf 0° und 1000 mm Quecksilber reducirt, muss dann in beiden Messungen gleich gross sein, sonst hat man entweder falsch ausgemessen, abgelesen oder falsch gerechnet.

Fig. 86.


t
n
d
v
h
H
H
A
g
a
w
L
m
z
S
M
D
0
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
w
x
m
F
z
V

Glasrohr und längeren Schlauch damit verbundene) Flasche abfliesst. Dieses wird 4—5 mal wiederholt[1]).

Zur Verbrennung des Wasserstoffes, Kohlenwasserstoffes und Kohlenoxyds saugt man durch Hahn *n* oder *d* die erforderliche Menge atmosphärische Luft in Rohr *M* ein; für 100 Th. Generatorgas genügen 120—130 Th., für Mischgas 150 Th. Luft. Hahn *n* wird dann geschlossen, *d* und *h* so gestellt, dass beim Heben der Flasche *L* das Gasgemisch in den Behälter *A* tritt. Sobald die Platinspirale des Zünders *g* aus dem Quecksilber herausragt, schliesst man den Strom, so dass die Spirale eben rothglühend wird, und treibt rasch den Rest des Gases ein. Die Verbrennung findet dann meist ohne, sonst aber jedenfalls mit völlig gefahrloser Verpuffung statt.

Fig. 87.

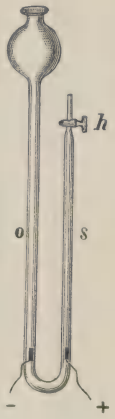


Fig. 88.

Will man nicht mit so grossen Gasmengen arbeiten, so verwendet man Sauerstoff, den man elektrolytisch oder mit Kaliumchlorat herstellt. Dieses kann mit dem auf einem einfachen Fusse befestigten

[2]) Sollte durch Unachtsamkeit auch etwas Kalilauge über *d* hinaus bis *h* oder gar bis *M* gelangt sein, so lässt man nach beendeter Reinigung von Rohr *A* nochmals Wasser durch Trichter *t* eintreten, hebt *F*, bis alle Luft durch Hahn *n* und *d* (durch letzteren auch etwas Wasser) entfernt ist, worauf man den Quetschhahn auf dem Schlauchansatz schliesst und durch Drehen der Hähne *d* und *h* um 90° das Wasser nach *M* übertreten lässt. Dann hebt man Flasche *L* und senkt *F*, so dass die Gasprobe, das Wasser und auch etwas Quecksilber nach *A* übertritt. Ist dieses geschehen, so lässt man nur die Gasprobe nach *M* zurücktreten, schliesst Hahn *d* nach *M* zu ab, sobald die Flüssigkeit denselben fast berührt, sofort auch *h* und lässt nun das Wasser wieder durch *d* abfliessen. Man sorgt dafür, dass das Schlauchende von *d* mit Wasser (oder Quecksilber) gefüllt bleibt.

U-Rohre (Fig. 87), welches bis zum Hahn mit schwefelsäurehaltigem Wasser gefüllt wird, geschehen. Man steckt die Spitze des Rohres *s* (dessen Platinelektrode mit dem positiven Pol einer Taucherbatterie verbunden ist) in das mit Wasser gefüllte Schlauchende *a* und lässt den Sauerstoff nach *A* übertreten und dann von hier in's Rohr *M*. Ist das Schlauchende von *d* völlig mit Quecksilber gefüllt, so kann man den Sauerstoff auch sofort nach *M* übertreten lassen. Wenn man nicht ganz sicher ist, alle Luft aus den Leitungen entfernt zu haben, so treibt man durch Hahn *n* die ersten 5—10 ccm Sauerstoff nach aussen und fängt erst dann den zu verwendenden Sauerstoff auf, was natürlich auch so geschehen kann, dass man die Hähne *d* und *h* nun so stellt, dass der Sauerstoff direct nach *M* geht.

Bei Verwendung von Kaliumchlorat bringt man etwa 5 g desselben in das kurze Reagensrohr *r* (Fig. 88), setzt den Stopfen auf, verbindet *e* mit einem Glasrohr, welches in ein Gefäss mit Wasser taucht (und lediglich als Sicherheitsventil dient), *a* mit dem Schlauchansatz des Hahnes *d* (Fig. 86). Mit einer kleinen Spiritusflamme bringt man die Sauerstoffentwicklung in Gang, lässt das Gas zunächst durch *e* entweichen, dann durch *d* und *n*, schliesst *n* und senkt langsam Flasche *F*, so dass sich in *A* die genügende Menge reinen Sauerstoffs sammelt (der Ueberschuss entweicht durch *e*), von dem man die erforderliche Menge nach *M* überführt. Bei Verwendung von Sauerstoff findet fast stets Verpuffung statt.

Der Apparat ist vom Universitätsmechaniker W. Apel in Göttingen zu beziehen.

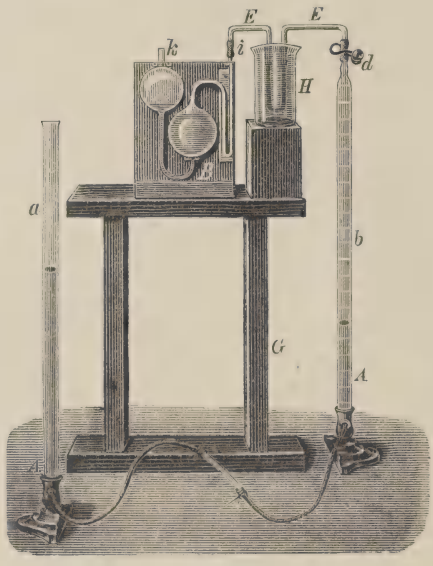
5. **Hempel's Methoden zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan**[1]) beruhen darauf, dass zunächst der Wasserstoff durch Palladiumschwamm absorbirt und hierauf das Methan durch Explosion verbrannt wird. Während reines Palladium sich völlig indifferent gegen ein Gemisch von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff verhält, tritt beim Zusammenbringen dieser Gase mit oxydulhaltigem Palladium zunächst eine partielle Verbrennung des Wasserstoffes unter Freiwerden von Wärme ein, welche das beigemengte metallische Palladium auf die Temperatur bringt, wo es grosse Massen von Wasserstoff durch Occlusion absorbiren kann. Der Vorgang bei dieser Reaction ist also theils Verbrennung, theils Occlusion.

4—5 g Palladiumschwamm werden in Portionen von etwa je 1 g auf dem Deckel eines Platintiegels bis nahe zum Glühen erhitzt, damit er sich oberflächlich mit der zur Reaction nöthigen Oxydulhaut überzieht. Man füllt nun ein U-Rohr (von 4 mm lichter Weite und

[1]) „Analyse der Gase" 1. Aufl., S. 65—79.

20 cm Gesammtlänge) mit 4 g dieses präparirten Palladiumschwammes an, stellt es in ein Becherglas H (Fig. 89) und füllt dasselbe mit warmem Wasser, welches man auf 90—100° erhitzt. Dieses heisse Wasser dient anfangs zum Einleiten der Reaction, späterhin zur Abkühlung, damit in Folge zu hoher Temperatur nicht auch das Sumpfgas theilweise verbrenne. Man misst nun das nach Entfernung aller absorbirbaren Bestandtheile restirende Gasgemisch von Wasserstoff, Sumpfgas und Stickstoff in der Hempel'schen Bürette (S. 86) und verbindet mit derselben mittelst der capillaren Röhre E das die

Fig. 89.



U-förmige Palladiumröhre enthaltende Becherglas und letzteres ebenfalls durch eine Capillarröhre E mit einer bis etwas unter i mit Wasser gefüllten Gaspipette, welche lediglich dazu dient, ein wiederholtes Ueberführen des zu untersuchenden Gases durch das Palladiumrohr zu ermöglichen. Man verwendet dazu sehr zweckmässig gleich die mit destillirtem Wasser gefüllte, weiter unten beschriebene Explosionspipette.

Man treibt nun das Gas nach dem Oeffnen des Quetschhahnes d durch Heben und Senken des Rohres a drei Mal hin und her durch das Palladium. Hierauf ersetzt man das heisse Wasser im Becherglas durch solches von Zimmertemperatur und führt den Gasrest noch zwei Mal hin und her, um denselben vollständig abzukühlen. Es gelingt

so mit Sicherheit, den Wasserstoff bis auf die letzte Spur zur Absorption zu bringen. Führt man dann das Gas soweit in das Messrohr, dass das Wasser in der Pipette wieder bei *i* steht, so entspricht die Differenz der beiden Messungen vor und nach der Absorption dem Wasserstoffgehalt + der Menge Sauerstoff, welche in dem U-Rohre vorhanden war. Diese Luftmenge und damit ihr Sauerstoffgehalt lässt sich aber mit hinreichender Schärfe ein für alle Mal dadurch ermitteln, dass man das mit Palladium gefüllte U-Rohr an der einen Seite mit einem Glasstopfen und Gummistück verschliesst, und es durch Einstellen in Brunnenwasser auf circa 9^0 abkühlt, dann durch eine Capillare mit der ganz mit Wasser gefüllten Bürette in Verbindung setzt und nun durch Einstellen in siedendes Wasser die Temperatur auf 100^0 bringt. Die Ausdehnung der eingeschlossenen Luft entspricht dann einer Temperaturdifferenz von 91^0, also dem dritten Theil des eingeschlossenen Gasvolumens.

Das Palladium wird nach der Reaction regenerirt, indem man zunächst durch Ueberleiten von Luft, wobei eine starke Erhitzung eintritt, etwaige tropfenförmige Feuchtigkeit wegschafft, so dass das Palladium sich als staubtrockener Körper leicht aus dem Rohr herausschütten lässt, und dann, wie oben angegeben, durch Glühen auf dem Deckel eines Platintiegels oberflächlich oxydirt.

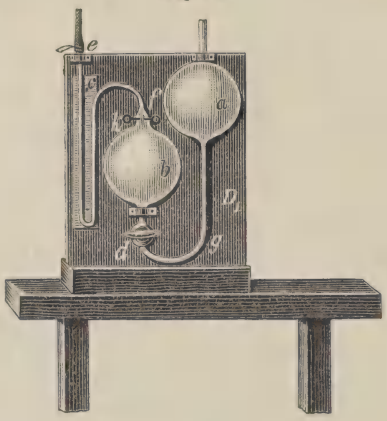
Einen gewissen Vorzug hat dieses an und für sich ja auch chemisch sehr interessante Verfahren dadurch, dass keine Luft dem Gasreste beigemischt werden muss, derselbe also unverdünnt und in seiner ganzen Menge verwendet werden kann. Dagegen versagt das Verfahren nach Drehschmidt leicht bei Gegenwart grösserer oder geringerer Mengen von Kohlenoxyd, schweren Kohlenwasserstoffen, Salzsäure etc.

Das nach Absorption des Wasserstoffs durch Palladium noch übrige Gemenge von Sumpfgas und Stickstoff wird nun in die Explosionspipette (Fig. 90) gebracht. Dieselbe besteht aus den beiden ungefähr 150—200 ccm grossen, durch das Rohr *g* mit einander communicirenden Kugeln *a* und *b*, an welche sich das Capillarrohr *c* anschliesst. Bei *f* sind zwei feine Platindrähte eingeschmolzen, die in leitender Verbindung mit den kupfernen Oesen *k* stehen, bei *d* befindet sich ein grosser, schwach gefetteter Glashahn. Die Pipette ist mit verdünnter Kalilauge oder Wasser gefüllt.

Man führt nun zunächst das in der Bürette abgemessene, zu untersuchende Gas ein, dann die zu dessen Verbrennung nöthige Luft und zwar so, dass die Capillare *c* vollständig mit Wasser erfüllt ist. Man verschliesst hierauf den Glashahn *d* und das Gummistück mit einem starken Quetschhahn und Glasstöpsel, mischt die Gase durch Schütteln und explodirt, indem man die Oesen *k* mit den Poldrähten

eines Inductionsapparates in Verbindung bringt und den Strom schliesst. Hierauf öffnet man den Hahn *d* und absorbirt die gebildete Kohlensäure durch Schütteln. War die Pipette statt mit verdünnter Kalilauge mit Wasser gefüllt, so führt man den Gasrest nach der Verbrennung in die Gaspipette mit Kalilauge über und aus dieser in die Bürette. Der dritte Theil der Contraction entspricht dem Volum des Sumpfgases. Der so gefundene Werth, von der Gesammtmenge des zu verbrennenden Gases abgezogen, entspricht dem Stickstoff. Enthält der zu explodirende Gasrest auf 100 Raumtheile nicht brennbaren Gases weniger als 26 Raumtheile brennbares Gas, so mischt man Knallgas zu und zwar in solchem Verhältnisse, dass das zu explodirende Gasgemenge alsdann 26—64 (am besten 26—40) Raumtheile

Fig. 90.



brennbares Gas enthält. Man kann auch statt des Knallgases Wasserstoff und Luft zusetzen. Die Anwendung des Knallgases, welches bei der Explosion vollständig wieder verschwindet, hat aber den Vortheil, dass man sein Volumen nicht genau abzumessen braucht. Bei Wasserstoff muss man nicht nur sein Volumen genau abmessen und die von ihm herrührende Contraction in Rechnung ziehen, sondern man hat auch das angewandte Volumen derart zu bemessen, dass nach der Explosion noch überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist.

Man kann auch, nachdem der Wasserstoff durch Palladium absorbirt wurde, das mit Luft gemischte Sumpfgas mit Kupferoxyd, über welches man es leitet, nach Art der Elementar-Analysen verbrennen, die gebildete Kohlensäure in titrirtem Barytwasser auffangen und den Barytüberschuss durch Normal-Oxalsäure zurückmessen. Man führt den in der Hempel'schen Bürette gemessenen Gasrest zunächst durch einfache Verdrängung in eine mit Wasser gefüllte Bunte'sche Bürette

über, lässt sodann aus dieser das übrige Wasser vollkommen ablaufen, wobei das Gas sich entsprechend mit Luft verdünnt, schliesst die Hähne sofort wieder ab und spannt nun die Bürette, am bequemsten in horizontaler Lage, in ein Stativ, worauf man ihre Ausflussspitze mittelst eines Schlauchstückes mit dem Verbrennungsapparat (siehe Abbildung an citirter Stelle) verbindet, den Aspirator in Gang setzt und mit seiner Hülfe das Gas nach Oeffnung beider Bürettenhähne durch den Verbrennungsapparat befördert. Die nachdringende Luft dient hierbei zum Ausspülen der Bürette und der übrigen Theile des Apparates.

Auf diese Weise wird das Methan (und auch das Kohlenoxyd) von Winkler[1]) bestimmt, wenn es sich um relativ geringe Mengen

Fig. 91.

(wie Bestimmung des Methan in den schlagenden Wettern, des Kohlenoxydes in den Rauchgasen) handelt. Diese sehr genaue Methode, welche die Bestimmung geringster Mengen Methan und Kohlenoxyd gestattet, findet sich im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“ beschrieben.

6. **Lunge-Winkler's Apparat**[2]) zur raschen Gehaltsermittelung von Kohlensäure, Salzsäure, schwefliger Säure in Luft verschiedenster Art. Das conische Kölbchen *a* (Fig. 91), dessen bis zu einer im Halse angebrachten Marke ungefähr 125 ccm betragender Inhalt bekannt sein muss und desshalb ein- für allemal durch Einätzung auf

[1]) „Lehrbuch der techn. Gasanalyse“ **1885,** 93.
[2]) ibidem S. 76.

der äusseren Wandung verzeichnet wird, dient als Absorptionsgefäss. Dasselbe ist mit einem doppelt durchbohrten, bis zur Marke reichenden Kautschukpfropfen verschlossen, durch welchen das Saugrohr *b* bis auf den Boden führt, während das Ableitungsrohr dicht unter dem Stopfen endet. Das Rohr *b* trägt einen erweiterten Aufsatz, welcher zur Aufnahme eines sich nur nach innen öffnenden Kautschukventils dient. Dieses Ventil stellt man auf die Weise her, dass man ein kurzes Stück schwarzen, starkwandigen Gummischlauchs über einen runden, glatten Holzstab schiebt und sodann in dasselbe mit Hülfe eines scharfen Messers einen etwa 2 cm langen Längsschnitt macht. Man zieht den Schlauch hierauf wieder vom Holzstabe ab, verschliesst sein unteres Ende mit einem kurzen Glasstabe und schiebt in die obere Oeffnung ein beiderseitig offenes Glasrohr, welches durch den einfach durchbohrten Verschlusspfropfen hindurchgeführt wird.

Das Rohr *c* steht durch einen etwa 30 cm langen Schlauch aus bestem, starkwandigem, schwarzem Kautschuk mit der Kautschukbirne *d* in Verbindung. Auch ist dieser Schlauch mit einem 2 cm langen Längsschnitte versehen, wodurch ein Ventil gebildet wird, welches sich beim Zusammendrücken der elastischen Birne nur nach aussen zu öffnen vermag, sich aber bei Aufhebung des Druckes sofort und selbstthätig wieder schliesst. Die Folge hiervon ist, dass die entleerte Birne, ihrer Elasticität nachgebend, die zu ihrer Wiederfüllung erforderliche Luft durch das Ventil *b* entnimmt. Man kann somit durch Zusammendrücken der Kautschukbirne in der hohlen Hand deren Luftinhalt durch das Ventil *c* entleeren und bei Aufhebung des Druckes ein demselben gleiches Volumen Luft oder Gas durch das Ventil *b* an- und durch eine in *a* befindliche Absorptionsflüssigkeit hindurchsaugen.

Die Kautschukbirne *d* hat nicht allein als Druck- und Saugpumpe, sondern auch als Messapparat zu fungiren. Man wählt für den vorliegenden Zweck die mit beinernem Ansatzrohr versehenen, rothen, englischen Spritzen und zwar die mit 1 bezeichnete Grösse, welche sich an allen Verkaufsstätten für chirurgische Artikel vorfindet. Der wirkliche Inhalt dieser Spritzen beträgt etwas über 28 ccm und hiervon lassen sich mit ziemlicher Constanz je 23 ccm durch den Druck der hohlen Hand entleeren. Man hat somit bei einer Gasuntersuchung nur nöthig, die Spritzenfüllungen zu zählen und ihre Zahl mit 23 zu multipliciren, um das Volumen des angesaugten Gases minus dem von der Absorptionsflüssigkeit zurückgehaltenen Theile desselben zu erfahren.

Handhabung. Man verbindet das Rohr *b* durch einen Schlauch mit der Gasentnahmestelle oder begiebt sich gleich selbst mit dem Apparate in die zu untersuchende Atmosphäre und bewirkt zunächst

durch acht- bis zehnmaliges Zusammendrücken der Kautschukbirne *d* die vollkommene Füllung des Apparates mit dem fraglichen Gase. Sodann pipettirt man unter vorübergehender Lüftung des Verschlusspfropfens ein bekanntes Volumen titrirter Absorptionsflüssigkeit in das Gefäss *a*, giebt erforderlichenfalls einen Indicator zu und drückt den Pfropfen wieder fest in den Flaschenhals ein. Das Volumen der angewendeten Absorptionsflüssigkeit ist von dem zu Anfange des Versuchs in dem Kölbchen *a* enthaltenen Gasvolumen in Abzug zu bringen. Jetzt schüttelt man Gas und Flüssigkeit sanft, und ohne den oberen Theil der Flaschenwandung oder gar den Pfropfen zu benetzen, durcheinander, drückt nach beendeter Absorption die Birne kurz zusammen, um ein weiteres Volumen Gas zur Ansaugung zu bringen, schüttelt wieder, saugt auf's Neue an und fährt, während man die Spritzenfüllungen zählt, hiermit so lange fort, bis der Indicator die Vollendung der eingetretenen Reaction kundgiebt.

Die Berechnung des Resultates erfolgt in der beim Reich'schen Apparate[1]) angegebenen Weise, jedoch unter Hinweglassung aller Correctionen, weil die Methode überhaupt nur auf annähernde Genauigkeit Anspruch erheben kann. Wenn

n das Volumen des absorbirten Gasbestandtheils (entsprechend dem Volumen der normalen Titerflüssigkeit),

m das Volumen des nicht absorbirbaren Gasbestandtheils (entsprechend dem Inhalte des Absorptionsgefässes minus dem Volumen der Absorptionsflüssigkeit + der Zahl der Spritzenfüllungen × 23),

n + m das Volumen des zur Untersuchung verwendeten Gases bedeutet, so beträgt das Gehalt des Gases an dem absorbirten Gasbestandtheil $\frac{100 \cdot n}{n + m}$ Vol.-Proc.

Die Methode eignet sich besonders zur raschen, wenn auch nur annähernden Bestimmung kleiner Gehalte. Der Apparat selbst zeichnet sich durch Kleinheit, Einfachheit und Billigkeit aus. Die Anwendung desselben zu sogenannten minimetrischen Bestimmungen, welche auf der Herbeiführung eines gewissen Trübungsgrades innerhalb der Absorptionsflüssigkeit beruhen, kann in Anbetracht der damit erreichten, ganz ungenügenden Genauigkeit nach Winkler (l. c.) nicht empfohlen werden.

Beispiele der Anwendung des Apparates. 1. Bestimmung der Kohlensäure (in der atmosphärischen Luft, in Athmungs-,

[1]) Winkler's „Techn. Gasanalyse" **1885,** 72; dieses Werk und dieser Band S. 240.

Zimmer-, Gruben-, Keller-, Mauer-, Grund-, Gräberluft u. s. w.) unter Anwendung von titrirtem Barytwasser zur Absorption und Phenolphtaleïn als Indicator. Letzteres setzt man in alkoholischer Lösung und nur in geringer Menge zu, so dass die Flüssigkeit eben nur eine deutliche Rothfärbung annimmt. Nach jeder neuen Spritzenfüllung muss andauernd — etwa 20—30 Secunden lang — umgeschüttelt werden; im anderen Falle ist die Absorption eine unvollkommene.

Zur Berechnung giebt Winkler folgendes Beispiel:

Titer des Barytwassers empirisch, annähernd $^1/_{10}$ normal. 1 ccm = 0,104 ccm Kohlensäure.

Gesammtinhalt der Absorptionsflasche 128 ccm.

Angewendetes Barytwasser 25 ccm; $n = 0{,}104 \times 25 = 2{,}60$ ccm Kohlensäure.

Luftinhalt der Absorptionsflasche $128 - 25 = 103$ ccm.

Zur Entfärbung erforderlich:

19 Spritzenfüllungen à 23 ccm; $19 \times 23 = 437$ -

$m = 540$ ccm.

Demnach:

$$\frac{100 \cdot n}{n + m} = \frac{100 \cdot 2{,}6}{2{,}6 + 540} = 0{,}47 \text{ Vol.-Proc.}$$

2. Bestimmung des Chlorwasserstoffs (in der Luft der Salzsäurefabriken, in den Kanal- und Schornsteingasen der Sulfatöfen, in Gasen von der chlorirenden Röstung u. a. m.) unter Anwendung von Normalkalilauge als Absorptionsmittel und wenig Dimethylanilinorange als Indicator. Das Ende der Reaction verräth sich durch einen Farbenumschlag von Hellgelb in Roth. Bei Untersuchung sehr verdünnter Gasgemenge verwendet man Zehntel-Normallösung. Verfahren und Rechnung wie bei 1.

3. Bestimmung der schwefligen Säure (in dünnen Röstgasen, in Rauchgasen, im Hüttenrauch u. s. w.) unter Anwendung von normaler Jodlösung als Absorptionsmittel. Zusatz von klarer Stärkelösung als Indicator ist zweckmässig, aber nicht unbedingt nöthig. Die Absorption erfolgt leicht und schnell, langes Schütteln ist nicht erforderlich. Rechnung wie bei 1.

Eisen.

Von

Th. Beckert,

Hütteningenieur und Direktor der Rhein.-Westfäl. Hüttenschule in Duisburg.

Wenn wir von dem rein mechanischen Theil, welcher sich nur mit der Umformung der durch die metallurgischen Processe dargestellten Eisenarten beschäftigt, absehen, so zerfällt der Eisenhüttenbetrieb in zwei Hauptzweige, in die Darstellung des Roheisens (Hochofenprocess) und in die Umwandlung desselben in schmiedbares Eisen (Frischprocess).

Die Rohstoffe für den ersten Process sind Eisen- und Manganerze, Zuschläge und Brennstoffe, seine Erzeugnisse Roheisen, Schlacken und Gichtgase, nebensächlich auch Gichtstaub, Gichtschwämme, Sauen u. s. w. Zu den Frischprocessen wird als Rohmaterial fast ausschliesslich Roheisen verwendet, dem in einzelnen Fällen noch Zuschläge hinzutreten. Die Erzeugnisse sind schmiedbares Eisen der mannigfaltigsten Art und Schlacken.

Zu den Erzen rechnen wir ausser den in der Natur vorkommenden eisen- bezw. manganreichen Mineralien, den Eisensteinen und Manganerzen, auch mancherlei Erzeugnisse anderer Processe, als Frischschlacken, Walzsinter, Rückstände von der Schwefelsäuredarstellung und der Kupfergewinnung (Kiesabbrände, Auslaugungsrückstände). Die Zuschläge sind fast ausschliesslich Carbonate der alkalischen Erden. An den Brennstoffen interessirt uns neben ihrer Wärmeleistung hauptsächlich die Zusammensetzung der Asche. Die Schlacken sind stets Silicate, z. Th. gemischt mit viel Phosphaten und Eisenoxyduloxyd.

Die Erze, Zuschläge, Brennstoffaschen und Schlacken haben hinsichtlich der analytischen Behandlung soviel Uebereinstimmendes, dass wir dieselben gemeinschaftlich besprechen können. Da ferner auch in den Eisensorten überall dieselben Bestandtheile auftreten (einzelne seltene ausgenommen) und zu bestimmen sind, so zerfällt unser Gegenstand naturgemäss in die zwei Abschnitte: Analyse der Erze und Analyse des Eisens.

I. Analyse der Erze (Zuschläge, Schlacken).

A. Qualitative Untersuchung.

Die in der Natur vorkommenden Eisenerze sind entweder Oxyd bezw. Oxyduloxyd (Rotheisenstein, Magneteisenerz), Oxydhydrat (Brauneisenstein) oder Eisencarbonat (Spath- und Thoneisenstein); seltener sind die natürlichen Silicate (Chamosit, Knebelit) und der Chromeisenstein. Die als Erze verwertheten Rückstände anderer Processe sind entweder Oxyd (Kiesabbrände) oder Silicate mit grossen Mengen Oxyduloxyd (Frischschlacken) oder letzteres allein (Walzsinter, Hammerschlag).

In allen diesen Stoffen bildet das Eisen den Hauptbestandtheil; nach ihm wird man also nicht suchen, sondern höchstens nach dem Vorhandensein der einen oder der anderen Oxydationsstufe. Da die natürlichen Erze überdies nie vollkommen rein sind, sondern immer fremde Stoffe enthalten oder auch mit anderen Mineralien durchsetzt sind, so finden wir in ihnen fast jederzeit Kieselsäure, Thonerde, Kalk, Baryt, Magnesia, selten Alkalien, deren Nachweis, weil jedem Chemiker bekannt, hier übergangen werden kann. Ebenso verhält es sich mit Wasser und organischer Substanz, welch letztere in Rasenerzen und Kohleneisensteinen stets enthalten ist.

Der Werth der Eisenerze hängt ausser von ihrem Eisengehalt wesentlich auch von der An- oder Abwesenheit gewisser Stoffe ab. Während Mangan einerseits den Werth des Erzes häufig erhöhen wird, drücken die Verunreinigungen, bestehend in Phosphorsäure und Schwefelsäure, Schwefel, Kupfer, Blei, Zink, Antimon und Arsen denselben oft sehr bedeutend herab. Diese Stoffe sind es desshalb gewöhnlich in erster Linie, auf welche eine qualitative Prüfung nothwendig wird. Zuweilen wird man Veranlassung haben, auch nach den mehr gleichgiltigen oder sehr selten auftretenden Stoffen Kobalt, Nickel, Chrom und Titan zu suchen.

Der Nachweis von **Wasser**, welches nicht nur als Feuchtigkeit, sondern oft als Bestandtheil der Mineralverbindung vorhanden ist, kann ebenso wie der von organischer Substanz und Kohlensäure zuweilen zur Charakterisirung des Erzes dienen.

Mangan. Durch Schmelzen einer geringen Menge Erzpulver mit der sechsfachen Menge Soda und einer Kleinigkeit Salpeter auf dem Platinblech erhält man bei Gegenwart des gesuchten Metalls eine mehr oder weniger stark grün gefärbte Schmelze. Die Reaction ist ausserordentlich empfindlich.

Phosphorsäure. Man stellt eine salpetersaure oder eine von überschüssiger Säure freie und mit Ammoniumnitrat versetzte salzsaure Lösung

des Erzes her, erwärmt diese nahezu auf Siedehitze und ein gleiches Volumen Molybdänlösung[1]) auf 40—50°, tropft erstere allmählich in die letztere ein und schüttelt dann 5—10 Minuten tüchtig durcheinander, wodurch sich der bekannte gelbe Niederschlag von phosphor-molybdänsaurem Ammon ausscheidet; ist der Gehalt an Phosphorsäure sehr gering, so erfolgt seine Ausscheidung oft erst nach längerem Stehen bei 80°; die Ausscheidung wird durch Reiben der Gefässwand mit einem Glasstab beschleunigt, ja oft erst hervorgerufen. Falls zu vermuthen ist, dass das zu untersuchende Erz sehr wenig Phosphorsäure enthält, wie z. B. die zur Bessemereisenerzeugung geeigneten Rotheisensteine, die Eisenspathe, viele Magneteisenerze, so ist es rathsam, mehrere Gramm zu verwenden und die Lösung möglichst einzuengen.

Schwefelsäure wird durch die bekannte Heparreaction nachgewiesen.

Schwefel. Ist das Vorhandensein von Sulfid nachzuweisen, so bedient man sich entweder der Wiborgh'schen Schwefelbestimmung (s. u.) oder man behandelt die mit Soda und Borax gemengte Erzprobe mit dem Löthrohr auf Kohle reducirend, worauf die Heparreaction ebenfalls eintritt.

Kupfer. Man löst eine Probe des Eisenerzes in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, engt durch Eindampfen ein und taucht einen dicken Platindraht in die Lösung, welche bei Gegenwart von Kupfer die Bunsenflamme grün färbt, oder man bringt die Lösung in eine Platinschale und setzt einen eisernen Nagel hinein, auf welchem sich das Kupfer niederschlägt. Ist der Kupfergehalt sehr gering, so empfiehlt es sich, das Kupfer bei 70° aus der sauren Eisenlösung mit Schwefelwasserstoff auszufällen und den Niederschlag vor dem Löthrohr in der Boraxperle zu prüfen.

Blei. Die salzsaure Lösung des Erzes wird nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure in einer Porzellanschale stark eingedampft und dann mit ein Drittel ihres Volumens Alkohol gemischt. Bringt man sie dann in ein kleines Becherglas, so ist eine etwa erfolgte Ausscheidung von schwefelsaurem Blei leicht zu erkennen. Um jeder Verwechselung mit schwefelsaurem Baryt vorzubeugen, prüft man den Niederschlag zweckmässig mit Schwefelammonium.

Zink. Zinkhaltige Erze geben, vor dem Löthrohr mit Soda reducirend behandelt, einen in der Hitze gelben, nach dem Erkalten weissen Beschlag, der mit Kobaltsolution eine schöne gelblichgrüne, nach völligem Erkalten am deutlichsten auftretende Farbe annimmt. Ist der Zinkgehalt sehr gering, so wendet man am besten die unter B angegebene Methode an.

Antimon. Man löst eine Probe des feingepulverten Erzes in Königswasser, dampft wiederholt mit Salzsäure zur Trockne, löst, nachdem alle

[1]) Bereitung derselben s. unter „Handelsdünger".

Salpetersäure verjagt ist, den Rückstand in möglichst wenig Salzsäure und bringt die aus einigen Tropfen bestehende Lösung mit einem Stückchen Zink auf den Deckel eines Platintiegels. Selbst die geringsten Spuren Antimon ergeben einen braunen Fleck.

Etwas grössere Mengen erkennt man an dem weissen, beim Daraufblasen verschwindenden Beschlag, welcher sich ergiebt, wenn eine Erzprobe mit Soda auf Kohle reducirend geschmolzen wird.

Arsen giebt bei derselben Behandlung mit dem Löthrohr ebenfalls einen weissen Beschlag, der sich aber in weit grösserer Entfernung von der Probe ablagert und weit flüchtiger ist als der Antimonbeschlag. Gleichzeitig entwickelt sich ein starker, knoblauchartiger Geruch nach Arsensuboxyd.

Kobalt und Nickel. Man fällt die salzsaure Lösung des Erzes mit Ammoniak und Schwefelammonium, zieht den erhaltenen Niederschlag mit sehr verdünnter Salzsäure aus und prüft den etwa verbleibenden schwarzen Rückstand in der Oxydationsflamme mit Borax (blaue Perle mit Kobalt, hyacinthfarbige, in der Kälte blassgelbe Perle mit Nickel).

Chrom erkennt man in sehr geringen Spuren am sichersten durch die blaue Färbung der ätherischen Lösung von Ueber-Chromsäure, welche bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Chromsäure in saurer Lösung gebildet wird. Man schmilzt das feingepulverte Erz mit einer Mischung von 6 Th. Soda und 1 Th. chlorsaurem Kali, zieht die Schmelze mit Wasser aus und säuert die Lösung mit Schwefelsäure an. Zur Bereitung von Wasserstoffsuperoxyd zerreibt man ein erbsengrosses Stück Bariumsuperoxyd mit wenig Schwefelsäure, welche mit 5 Theilen Wasser verdünnt ist, setzt 150 ccm Wasser hinzu und filtrirt. 6—8 ccm des Filtrates werden im Reagensglase mit Aether übergossen und die saure Lösung der Schmelze in kleinen Portionen unter Umschütteln hinzugefügt. Die Aetherschicht färbt sich, falls die geringste Menge Chrom vorhanden ist, deutlich blau. Diese Prüfung setzt die Abwesenheit von Vanadiumverbindungen voraus, da Vanadinsäure mit wasserstoffsuperoxydhaltigem Aether geschüttelt eine rothe Färbung giebt.

Man kann auch die oben erhaltene wässerige Lösung der Schmelze mit Essigsäure ansäuern und mit essigsaurem Bleioxyd versetzen (citronengelber Niederschlag).

Titansäure. Man schmilzt eine nicht zu kleine Probe des Erzes mit saurem schwefelsaurem Kali, löst die erkaltete Schmelze in kaltem Wasser, filtrirt von der Kieselsäure ab und bringt die Lösung sammt einigen Stückchen Zink in ein grosses Reagensglas. Bei Gegenwart von Titansäure stellt sich nach einiger Zeit eine violette Färbung der Flüssigkeit ein. Oder man prüft eine Probe des feingepulverten Erzes mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme durch anhaltendes Blasen mit dem Löthrohr.

Bei Gegenwart von Titansäure entsteht eine blutrothe Perle. Zusatz von Zinn beschleunigt das Eintreten der Färbung. Ist diese Prüfung wegen Vorhandenseins anderer Metalle, wie Kobalt u. dgl., in der ursprünglichen Substanz nicht ausführbar, so scheidet man zuerst die Titansäure ab. Man benutzt hierzu einen anderen Theil der Lösung der mit saurem schwefelsaurem Kali erhaltenen Schmelze. Man reducirt das Eisenoxyd durch wässerige schweflige Säure und kocht die Lösung andauernd im Kohlensäurestrom. Der etwaige gefällte Niederschlag wird filtrirt und mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme (zweckmässig unter Zusatz von Zinn) vor dem Löthrohr geprüft. Die Phosphorsalzperle ist bei Gegenwart von Titansäure heiss gelb, kalt violett. Die Färbung verschwindet in der Oxydationsflamme. Da eisenhaltige Titansäure, wie schon oben erwähnt, in der Reductionsflamme eine blutrothe Perle giebt, so prüft man auf dieses charakteristische Verhalten durch Zusatz von Eisenvitriol.

B. Quantitative Analyse.

Vollständige, auf alle Bestandtheile sich erstreckende quantitative Analysen der Eisensteine, Zuschläge und Schlacken gehören nicht zu den am häufigsten vorkommenden Arbeiten des Eisenhüttenchemikers. Sie werden in der Regel nur in grösseren Zeitabständen von Durchschnittsproben der einzelnen Erzsorten ausgeführt als Grundlage für die Möllerberechnung, ferner wenn aus der Zusammensetzung der Schlacke die Richtigkeit jener geprüft werden soll oder behufs Abschlusses von Erzankäufen. In den weitaus meisten Fällen, z. B. behufs laufender Controle des Werthes angelieferter Erze, begnügt man sich mit der Feststellung des Gehalts an werthvollen oder schädlichen Bestandtheilen, als Eisen, Mangan, Phosphor, Schwefel, Kupfer, Zink, Kieselsäure; neben der Bestimmung des unlöslichen Rückstandes genügt sehr häufig schon diejenige der ersten beiden Metalle, die man dann möglichst auf maassanalytischem Wege ausführt. Obwohl nun die Titrirmethoden als die am meisten angewendeten an der Spitze unserer Darstellung zu stehen hätten, so möge doch die Gewichtsanalyse vorausgeschickt werden, weil in manchen Fällen der Titration ebensolche Trennungen vorauszugehen haben, wie es in jener der Fall ist.

Probenahme. Beide Arten der Analyse können nur dann zu wirklich brauchbaren, Täuschungen ausschliessenden und niemand benachtheiligenden Ergebnissen führen, wenn die dem Chemiker übergebene Probe auch wirklich dem Durchschnitt des Haufwerks entspricht, welchem sie entnommen wurde. Das zu erreichen ist oft sehr schwierig und erfordert umfängliche Vorarbeiten. Je feinstückiger und gleichartiger die zu probirenden Erze sind, desto leichter ist die Aufgabe; es genügt dann z. B. von jedem ein-

laufenden Eisenbahnwagen eine immer gleiche, vielleicht ein Paar Kilogramm betragende Menge Erz zu entnehmen, in einem grossen Kasten aufzusammeln und nach einer gewissen Zeit (wöchentlich) oder nach der Anfuhr einer im Voraus vereinbarten Anzahl Wagen eine Durchschnittsprobe herzustellen. Hat man es mit grobstückigem Material zu thun (Zuschläge, spanische Rotheisensteine), so ist es ungleich schwieriger, einen richtigen Durchschnitt zu erhalten, da die Stücke oft von einander sehr verschieden sind und es nicht wohl möglich ist, die Stücke verschiedener Zusammensetzung in dem richtigen Mengenverhältniss zu entnehmen. Es ist dann am zweckmässigsten, mit dem Verkäufer Vereinbarung dahin zu treffen, dass irgend eine im Voraus zu bestimmende unterwegs befindliche Wagenladung als Durchschnitt der ganzen Sendung (Schiffsladung) betrachtet werden soll. Diese Wagenladung wird dann gesondert entladen und auf einem Steinbrecher (zweckmässiger, aber auf Eisenhütten selten vorhanden, sind hierfür Walzwerke) möglichst weit zerkleinert; aus ihr entnimmt man dann die Durchschnittsprobe.

Zu diesem Zweck breitet man das im Kasten aufgesammelte oder unter dem Steinbrecher befindliche Material auf einem mit Platten belegten Platz zu einer kreisförmig begrenzten Schicht aus und mischt es über den Kegel, d. h. man wirft mit der Schaufel, vom Rande aus beginnend, das Material in der Mitte auf einen Haufen, an dessen Böschung jede weitere darauf geworfene Menge herabrollt und so sich nach allen Seiten gleichmässig vertheilt. Bildet das Erz einen Kegel, so zieht man es wieder auseinander und verfährt in derselben Weise. Nach dreimaligem Mischen wird die ausgebreitete Erzschicht durch zwei Durchmesser des Kreises geviertheilt, und von diesen Theilen nimmt man zwei gegenüberliegende oder auch bloss einen, um damit in derselben Weise zu verfahren, bis die entnommene Probe etwa 1—2 kg beträgt. Diese zerkleinert man in einem eisernen Mörser bis auf etwa Hirsekorngrösse und behandelt sie in der beschriebenen Weise weiter, bis endlich eine entsprechend grosse dem Analytiker zu übergebende Probe übrig bleibt. Das grösste Korn derselben soll bei Proben

von weniger als			100 g	nicht mehr als		0,5	mm
-	-	-	100—500 g	-	-	1	mm
-	-	-	500—1000 g	-	-	2	mm
-	-	-	1000—2000 g	-	-	3	mm Durchmesser haben.

Für Rasenerze und kalkhaltige Eisensteine ist, wegen der ungleichen Vertheilung des Kalkes, die Probe noch im Achatmörser feinzureiben. Eine gleiche Menge Probematerial erhält der Verkäufer und eine dritte wird für allenfalls nöthig werdende Schiedsproben versiegelt. Diese Proben sind vor dem Einwägen noch soweit zu zerreiben, dass sie durch ein Sieb mit etwa $^1/_2$ mm weiten Maschen gehen. Für gewisse Bestimmungen ist es zweckmässig, grössere Proben zurückzubehalten.

a) Gewichtsanalyse.

Bestimmung des Wassers bezw. **Glühverlustes.** In der Regel handelt es sich nur um die Bestimmung der Feuchtigkeit, die man mit möglichst grossen, ganz frischen Proben in einem Trockenschrank für Roth- und manganarme Brauneisensteine bei 110°, für manganreiche Brauneisensteine bei 100° und für torfhaltige mulmige Rasenerze bei 90° vornimmt. Soll ausnahmsweise der Gehalt an Constitutionswasser in Brauneisensteinen bestimmt werden, dann erfolgt dies, falls die Erze frei sind von Carbonaten und Eisenoxydul, durch allmählich gesteigertes Glühen bis zum gleichbleibenden Gewicht. Findet jedoch in Folge Anwesenheit der genannten Verbindungen eine Abgabe von Kohlensäure oder Aufnahme von Sauerstoff statt, so kann das Wasser nur durch Auffangen im Chlorcalciumrohr oder in einem ähnlichen Apparat bestimmt werden. Man bringt dann 1 g des feingepulverten Erzes in ein Schiffchen, schiebt es in ein Stück Verbrennungsrohr, erhitzt dieses und leitet einen Strom getrockneter Luft über das Erz. Bei Gegenwart von organischer Substanz, wie sie sich z. B. in Rasenerzen stets findet, ist eine genaue Wasserbestimmung überhaupt nicht möglich. Viel häufiger wird die Bestimmung des Glühverlustes, also der Summe von Wasser, Kohlensäure und etwa vorhandener organischer Substanz verlangt, weil man aus diesem und dem Eisenoxyd- bezw. Eisenoxydulgehalt auf die Menge der schlackenbildenden Bestandtheile des Erzes schliessen kann.

Lösen der Erze. Das beste Lösungsmittel ist rauchende Salzsäure, welche man bei 50° in einem Erlenmeyerkolben unter häufigem Umschütteln auf das sehr fein gepulverte Erz einwirken lässt. Das Erwärmen erfolgt zweckmässig auf einem Sandbad oder auf der erhitzten Eisenplatte. Die für die Gewichtsanalyse und manche Titrirmethoden erforderliche Oxydation des Eisenoxyduls nimmt man gleichzeitig durch Zusatz von etwas Salpetersäure oder Kaliumchlorat vor. Falls die Lösung für die darauf folgenden Operationen besser eine schwefelsaure ist, so bedient man sich der mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten concentrirten Schwefelsäure und erwärmt bis auf 100°.

Wird der ungelöste Rückstand nicht weiss, sondern bleibt er gefärbt, so verdünnt man die Lösung, filtrirt sie ab und schliesst den Rückstand entweder mit Natriumkaliumcarbonat auf, oder man feuchtet ihn nach dem Trocknen in einem Platintiegel mit ein Paar Tropfen concentrirter Schwefelsäure an und verflüchtigt die Kieselsäure mit Flusssäure. Nach dem Abdampfen bis zum Wegrauchen der Schwefelsäure fügt man die Lösung der Hauptmenge zu.

Die Lösung der Erze in Schwefelsäure wird ausserordentlich erleichtert durch vorhergehende Reduction zu Metall; diese kann sowohl mit Wasser-

stoff oder Leuchtgas als mit Zinkstaub erfolgen. Behufs Ausführung des ersteren Verfahrens bringt man das abgewogene Erz in einem Platin- bezw. Porzellanschiffchen oder auf einem gebogenen Kupferblech in ein Stück Verbrennungsrohr, spannt dieses in eine Klemme, leitet das Gas darüber und erhitzt es mit einem bis zwei Gasbrennern auf Rothglut. Der Gasstrom muss so stark sein, dass am offenen Ende des Rohres eine kleine Flamme brennt. Nach 10—15 Minuten ist die Reduction erfolgt. Das Lösen nimmt man dann in verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) vor, in welche man das im Gasstrom erkaltete Schiffchen möglichst rasch einträgt.

Nach dem zweiten Verfahren von Donath und Jeller[1]) wird das feingeriebene Erz in einem Porzellantiegel mit dem ungefähr gleichen Volumen Zinkstaub gemengt, mit etwas ebensolchem bedeckt und bei aufgelegtem Deckel 5—8 Minuten lang heftig geglüht. Die Reaction ist so energisch, dass man das Erglühen des Inhalts durch die Tiegelwand hindurch bemerken kann. Damit die Reduction vollständig werde, müssen oxydulhaltige Erze vorher durch Befeuchten mit Ammoniumnitrat und nachheriges Glühen in lediglich Oxyd enthaltende umgewandelt werden. Der Eisengehalt des Zinkstaubes ist vorher zu bestimmen.

Unlöslicher Rückstand und Kieselsäure. Beim Verschmelzen gut bekannter Erze genügt häufig die Bestimmung des unlöslichen Rückstandes (aus Kieselsäure, Quarzsand, Schwerspath, Thon und unzersetztem Nebengestein bestehend) und des Eisens zur Controle. Man verdünnt dann die auf eine der oben angegebenen Arten hergestellte Lösung, filtrirt und glüht den Rückstand im Platintiegel über der Gebläselampe. Soll die Kieselsäure bestimmt werden, so dampft man zweimal zur Trockne, löst in Säure, filtrirt und glüht. Da die Kieselsäure fast nie vollkommen rein ist, so empfiehlt es sich, sie nach dem Wägen mit Flusssäure wegzudampfen, die Schwefelsäure abzurauchen, den Rest durch kohlensaures Ammon zu verjagen und den Rückstand kräftig zu glühen. Die Gewichtsabnahme entspricht der reinen Kieselsäure[2]).

Eisenoxyd und Thonerde. Das Eisenoxyd bestimmt man nie gewichtsanalytisch; auch wenn Eisenoxydul neben Eisenoxyd bestimmt werden soll, bedient man sich der Titrirmethoden und nur wenn Thonerde zu bestimmen ist, so fällt man sie mit dem Eisenoxyd gemeinschaftlich aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak, dampft das überschüssige Fällungsmittel weg, filtrirt, glüht und wägt. Der Gewichtsunterschied der beiden Oxyde und des titrimetrisch gefundenen Eisenoxyds entspricht der Thonerde. Ist Phosphorsäure vorhanden, so ist diese gesondert zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

---

[1]) Z. anal. Ch. **1886**, 361.

[2]) Bei Anwesenheit von Schwerspath und Thon schliesst man den Rückstand vor dem Abdampfen mit kohlensaurem Natronkali auf.

Mangan. Die Bestimmung des Mangans ist in den letzten Jahren der Gegenstand so vielseitiger Studien gewesen, dass ein vollständiger Ueberblick über die zahlreichen in Vorschlag gebrachten Methoden die Grenzen des hierfür zu Gebote stehenden Raumes um das Vielfache übersteigen würde. Es sei desshalb gestattet, hier und unter dem Abschnitt „Maassanalyse" nur eine geringe Zahl der als bewährt gefundenen Methoden zu beschreiben. Die sämmtlichen Methoden lassen sich eintheilen in solche, die eine vorhergehende Abscheidung von Eisenoxyd und Thonerde erforderlich machen und in solche, bei denen die Ausfällung des Mangans unmittelbar erfolgt.

Da bei der Gewichtsanalyse nur erstere in Anwendung kommen, so wenden wir uns zuerst zu der

A. Trennung des Mangans von Eisen und Aluminium,

welche meist auf folgenden drei Wegen vorgenommen wird:

a) Acetatmethode. Die salzsaure oxydirte Lösung von 1—2 g Erz (bei sehr geringem Mangangehalt entsprechend mehr) wird zur Trockene verdampft, in möglichst wenig warmer Salzsäure gelöst und die mit Wasser verdünnte Lösung filtrirt. Das vollkommen erkaltete Filtrat wird mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon sehr genau, d. h. so weit neutralisirt, dass die Flüssigkeit eben beginnt trübe zu werden. Ist ein wirklicher Niederschlag entstanden, so wird derselbe durch einige Tropfen Salzsäure gelöst und alsdann von Neuem mit kohlensaurem Ammon neutralisirt. Man bereitet sich zu dem Neutralisiren zweckmässig zwei Lösungen von kohlensaurem Ammon, eine ziemlich concentrirte und eine sehr verdünnte, welch letztere man gegen das Ende der Operation zusetzt. Im Anfange kann man das Salz auch als Pulver anwenden.

Ist die Flüssigkeit neutralisirt, so setzt man auf je 1 g gelöstes Eisen $^3/_4$ g essigsaures Ammon hinzu, erhitzt in einer Porzellanschale zum Sieden und setzt das Kochen etwa 1 Minute fort. Man lässt den Niederschlag kurze Zeit sich absetzen, decantirt die farblose Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag durch Decantation mit heissem Wasser aus, dem man zweckmässig etwas essigsaures Ammon hinzufügt. Der Niederschlag besteht aus basisch essigsaurem Eisenoxyd und enthält ausserdem die etwa vorhandene Thonerde und Phosphorsäure; in ihm kann das Eisen titrimetrisch ermittelt werden.

Bei guter Ausführung der Neutralisation, die übrigens Uebung und Geduld erfordert, genügt es, die Trennung nur einmal auszuführen. Besitzt man noch nicht genügende Uebung, so empfiehlt es sich, die Trennung nach dem Lösen des Eisenoxydniederschlags zu wiederholen und das Filtrat mit dem ersten zu vereinigen. Auf jeden Fall hat man sich davon zu überzeugen, dass der Niederschlag manganfrei ist, zu welchem Zweck man

eine Probe mit Salpetersäure und manganfreiem Bleisuperoxyd kocht, wobei keine Rothfärbung mehr auftreten darf.

Um die Arbeit, welche durch das Auswaschen des gegen das Ende hin leicht durch's Filter gehenden voluminösen Eisenoxyd-Thonerdeacetatniederschlags sehr langwierig wird, abzukürzen, ist es zweckmässig, sich der partiellen Filtration zu bedienen und damit das Auswaschen vollständig zu umgehen. Man fällt zu diesem Zweck nicht in einer Porzellanschale, sondern in einem grossen birnförmigen Kolben[1]), den man nach dem Neutralisiren und Verdünnen mit Wasser auf nahezu 1 Liter unmittelbar (also ohne Einschaltung eines Drahtnetzes) über einen sehr grossen Bunsenbrenner bringt. Man braucht nicht zu befürchten, dass der Kolben springt, wenn er diese Behandlung einmal ausgehalten hat; Referent kann dies nach eigener Erfahrung nur bestätigen. Hat der Inhalt etwa $^1/_2$ Minute lebhaft gekocht, so giesst man ihn in einen bereitstehenden Literkolben, füllt diesen entweder mit kochendem Wasser bis zur Marke auf oder liest den Inhalt an Marken ab, die im Abstand von 1 zu 1 ccm ober- und unterhalb der Hauptmarke auf dem Hals des Messkolbens angebracht sind und filtrirt durch ein grosses trocknes Faltenfilter in einen $^3/_4$ Liter-Kolben, der oberhalb und unterhalb der Marke ebenfalls, aber von 0,75 zu 0,75 ccm getheilt ist, oder auch in einen Messcylinder, was binnen 1 Minute vor sich geht, so dass die Flüssigkeit dabei nur um wenige Grade abkühlt. Der auf diese Weise in kürzester Frist gewonnene Theil der Flüssigkeit wird zur Fällung des Mangans benutzt, der Rest mit dem Niederschlag weggeworfen.

Bei sehr genauen Arbeiten ist es rathsam, die Temperaturerniedrigung und das Volumen des Niederschlags zu berücksichtigen. Für ersteren Zweck dient nachstehende Tabelle[2]); letzteres ist für 1 g Eisen zu 0,7 ccm anzunehmen.

100°	95°	90°	85°	80°	75°	70°	65°	60°	55°	50°	45°
100·00	100·37	100·72	101·07	101·40	101·71	102·02	102·31	102·63	102·84	103·08	103·30
—	100·00	100·36	100·69	101·02	101·33	101·64	101·93	102·21	102·46	102·70	102·91
—	—	100·00	100·34	100·64	100·97	101·20	101·57	101·85	102·10	102·33	102·56
—	—	—	100·00	100·32	100·63	100·94	101·23	101·50	101·75	101·98	102·21
—	—	—	—	100·00	100·30	100·62	100·90	101·17	101·42	101·62	101·88
—	—	—	—	—	100·00	100·30	100·59	100·86	101·11	101·34	101·57
—	—	—	—	—	—	100·00	100·28	100·55	100·80	101·03	101·26
—	—	—	—	—	—	—	100·00	100·27	100·51	100·74	100·97
—	—	—	—	—	—	—	—	100·00	100·24	100·47	100·70
—	—	—	—	—	—	—	—	—	100·00	100·23	100·45
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100·00	100·22

[1]) C. G. F. Müller, St. u. E. 1886, 98.

[2]) Z. angew. Ch. I, 220.

b) Ammoniumcarbonat-Methode. Die oxydirte salzsaure und von Sulfaten freie Lösung des Erzes wird zur Trockne verdampft (bei vorsichtiger Regulirung der Flamme kann dies direct im Becherglase auf dem Sandbade oder in der Porzellanschale auf dem Drahtnetz geschehen) und der Rückstand in salzsäurehaltigem, warmem Wasser gelöst. Man setzt alsdann Salmiak (auf je 1 g Erz ca. 5 g hinzu) und verdünnt mit Wasser so stark, dass auf je 1 g Erz wenigstens $^1/_4$ Liter Flüssigkeit kommt. Hierauf neutralisirt man den grössten Theil der freien Säure mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Man setzt letztere so lange hinzu, bis eine beginnende Trübung der Flüssigkeit entstanden ist. Sollte statt dessen ein bleibender Niederschlag entstanden sein, so fügt man einige Tropfen Essigsäure hinzu und wartet die Wiederauflösung des Niederschlages ab. Nunmehr erhitzt man langsam zum Sieden und unterhält das Kochen so lange, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Der sich rasch absetzende, aus basischem Eisen- und Aluminiumchlorid sowie Phosphorsäure bestehende Niederschlag wird, da er sich kaum auswaschen lässt, ohne durch's Filter zu gehen, durch partielle Filtration von der Hauptmenge der Flüssigkeit getrennt. War die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht farblos, sondern gelblich, so hatte man entweder nicht genügend neutralisirt oder zu viel Essigsäure zum Auflösen des etwa entstandenen Niederschlages gebraucht. Man fügt alsdann vor dem Filtriren unter Umrühren noch wenige Tropfen Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction hinzu und filtrirt nach dem Absetzen des Niederschlages. Ammoniakgeruch darf nicht wahrnehmbar sein oder der Ueberschuss ist wegzukochen.

Das bei richtig geführter Operation schwach saure und farblose Filtrat wird mit Salzsäure schwach angesäuert (um eine Ausscheidung von Manganoxydhydrat zu verhüten), in einer Porzellanschale über freiem Feuer auf einen kleinen Rest eingedampft und noch heiss mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt. Ein hierbei etwa noch entstehender Niederschlag (von Eisenoxyd und Thonerde) wird rasch abfiltrirt.

c) Sulfatmethode. Diese von Kessler[1]) mitgetheilte Methode hat vor den vorher beschriebenen den Vorzug, dass sich der Niederschlag sehr gut auswaschen lässt. In der oxydirten sauren Lösung wird die freie Säure mit Ammoniak grösstentheils abgestumpft, worauf man mit Ammoniumcarbonat vollkommen neutralisirt, zuletzt unter Umrühren durch tropfenweisen Zusatz aus einer Bürette bis zur beginnenden Trübung. Selbst wenn sich ein kleiner Niederschlag abgesetzt hat, aber die Flüssigkeit noch tiefbraun ist und wenn sie deutlich, aber schwach sauer reagirt, ist kein Ausfallen der Monoxyde zu befürchten. Auf Zusatz von Ammo-

[1]) Z. anal. Ch. **11**, 258 u. **18**, 3.

niumsulfat (1 g für 1 g Eisen) fällt jetzt in der Kälte basisches Eisensulfat von brauner Farbe (wie die des Hydroxyds) aus. Ist der Niederschlag heller gefärbt, so deutet das auf ungenaue Neutralisation und Eisen bleibt gelöst. Der sehr voluminöse Niederschlag lässt sich anfänglich schlecht filtriren, aber sehr gut auswaschen und geht nicht durch's Filter. Die Thonerde bleibt zum Theil in der Lösung, kann aber durch nachträglichen Zusatz von wenigen Tropfen Ammoniumacetat und Kochen vollständig abgeschieden werden. Auch hier ist die partielle Filtration gut anzuwenden.

B. Abscheidung und Bestimmung des Mangan.

a) Fällung als Mangansuperoxyd. Man bedient sich hierzu entweder des Broms, des Bromwassers bezw. nach Wolff der Bromluft oder auch des Wasserstoffsuperoxyds. Man neutralisirt die Filtrate, wenn sie stark sauer sind, nahezu mit Ammoniak oder Natriumcarbonat, concentrirt sie durch Eindampfen bis auf etwa 250 ccm und setzt zu der auf 50° abgekühlten Flüssigkeit Wasserstoffsuperoxyd oder ein Paar Tropfen Brom bezw. soviel Bromwasser, bis sie vollkommen gelb erscheint und erwärmt anfangs gelinde, später bis zum Kochen; der Zusatz von Oxydationsmitteln wird wiederholt, bis die Flüssigkeit durch Bildung einer Spur Uebermangansäure röthlich gefärbt erscheint. Letztere wird durch ein Paar Tropfen Alkohol reducirt, der abfiltrirte Niederschlag anfangs mit salzsäurehaltigem Wasser (1 Vol. HCl auf 99 Vol. Wasser), dann mit reinem Wasser ausgewaschen, geglüht und in Manganoxyduloxyd übergeführt. Hat man grössere Mengen Niederschlag zu glühen, so darf man zuerst nur gelinde erhitzen und erst nach dem Verkohlen des Filters starke Hitze geben.

Stammte das Filtrat von einer Fällung mit fixen Alkalien, so kann der Niederschlag nicht durch blosses Glühen für die Wägung vorbereitet werden. Man löst ihn vielmehr in Salzsäure unter Zugabe von etwas Natriumhyposulfit und fällt ihn in einer Porzellan- oder Platinschale kochend mit Natriumcarbonat als kohlensaures Manganoxydul, das nach sorgfältigem Auswaschen durch Glühen in Oxyduloxyd übergeführt und gewogen wird. Dabei ist sowohl das Filtrat als das Waschwasser auf etwa nicht gefälltes bezw. durch's Filter gegangenes Mangan zu prüfen. Durch Eindampfen beider Flüssigkeiten zur Trockne und Lösen in siedendem Wasser ist der kleine, in den meisten Fällen zu vernachlässigende Rest zu gewinnen, auf einem kleinen Filter zu sammeln und mit der Hauptmenge des Niederschlags zu glühen.

Viel bequemer ist die Wolff'sche Fällungsmethode[1]) mit Bromluft. Ein durch Wassertrommelgebläse erzeugter Luftstrom geht durch eine Bromwasser enthaltende Waschflasche *a*, auf deren Boden sich Brom be-

[1]) Z. anal. Ch. **22**, 520.

findet, tritt dann mit Bromdampf geschwängert durch die möglichst kurze Gummischlauchverbindung *b* in die Röhre *c* ein und streicht durch die sehr stark ammoniakalisch gemachte, nicht eingedampfte Manganlösung, die sich in der grossen Erlenmeyer'schen Kochflasche *d* befindet. Die abgehenden Dämpfe gelangen mittelst einer Rohrleitung in's Freie. Wenn die schwarzbraunen Flocken des Manganniederschlags sich scharf abgeschieden in der Flüssigkeit zeigen und letztere bei durchfallendem Lichte nur noch bräunlich bis gelblich von sehr fein vertheiltem Niederschlag erscheint, so ist die Fällung beendet. Die Flüssigkeit muss nach der

Fig. 92.

Fällung noch ammoniakalisch sein; man setze desshalb vor derselben einen ziemlichen Ueberschuss von Ammoniak hinzu; dann hat man weder die Bildung von Bromstickstoff noch eine unvollständige Fällung zu befürchten. In der Regel genügt zur Fällung von schon ziemlich bedeutenden Mengen Mangan (Braunstein) ein etwa 15—20 Minuten langes Durchleiten. Nach beendeter Fällung vertauscht man die Bromflasche mit einer solchen, die ammoniakalisches Wasser enthält und lässt etwa 15 Minuten lang einen lebhaften Luftstrom durch die Flüssigkeit streichen, welcher zurückgehaltenes Gas (Stickstoff?, Brom) austreibt; auch wird der Niederschlag sehr feinflockig und setzt sich gut ab. Man filtrirt dann sofort und benutzt dabei, um anderen Beschäftigungen nachgehen zu können, den Kaysser'schen

Heber mit Kugelventil, der bei der Fällung als Zuleitungsrohr diente, wäscht mit kaltem Wasser aus, glüht und wägt.

Statt Wind durch den Apparat zu treiben, kann man natürlich auch mit der Wasserluftpumpe einen Luftstrom hindurchsaugen.

Das Mangansuperoxyd ist jederzeit durch Kieselsäure, welche das Ammoniak aus den Wänden der Glasgefässe gelöst hat, sowie bei Anwesenheit von Kobalt, Nickel, Zink und alkalischen Erden auch durch diese verunreinigt, wesshalb vor der Wägung eine Reinigung des Niederschlags erforderlich ist. Man löst ihn desshalb in Salzsäure und Natriumhyposulfit oder schwefliger Säure, verjagt durch Kochen die schweflige Säure, neutralisirt nahezu mit Ammoniak, setzt einen Ueberschuss von Ammoniumacetat und etwas Essigsäure hinzu und bringt die Lösung in eine Druckflasche, welche von derselben nur bis zu $^1/_2$ oder $^2/_3$ erfüllt werden darf. Hierauf leitet man Schwefelwasserstoff ein bis zur Sättigung, verschliesst und verbindet die Flasche und erhitzt sie $1-1^1/_2$ Stunden auf $80-90^0$, wodurch Kobalt, Nickel und Zink als Sulfide ausfallen. Nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, Verjagen des Schwefelwasserstoffs und Versetzen mit viel Ammoniak wird abermals mit Brom gefällt. Die Kieselsäure, welche von Neuem in den Niederschlag eingegangen ist, wird nach dem Wägen als Manganoxyduloxyd durch Lösen und Eindampfen abgeschieden und in Abzug gebracht.

Chrom ist ohne Einfluss auf die Richtigkeit der Ergebnisse.

b) Abscheidung als Schwefelmangan. Obwohl wenig beliebt, verdient dieses Verfahren wegen der Genauigkeit der Trennung des Mangan von den alkalischen Erden (und wegen der Freiheit des Niederschlags von Kieselsäure) doch vielfach den Vorzug vor der Fällung als Superoxyd; die Verbindung muss aber als grünes Sulfid gefällt werden.

Die essigsaure Lösung des Manganoxyduls wird nach der Abscheidung der Sulfide von Kobalt, Nickel und Zink kochend heiss mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak und, ohne Unterbrechung des Kochens, ebenfalls im Ueberschuss mit gelblichem Schwefelammonium versetzt, wodurch sofort wasserfreies grünes Mangansulfid ausfällt. Nach weiterem, einige Minuten andauerndem Kochen und Absitzen wird sofort filtrirt und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat enthält zwar noch kleine, aber unbedeutende Mengen Mangan. Diese können nur durch Abdampfen der Lösung, Verjagen der Ammonsalze, Lösen in Salzsäure und Fällen mit Brom gewonnen werden.

Der noch feuchte Sulfidniederschlag wird mit dem Filter in den Tiegel gebracht, das Papier bei niedriger Temperatur verbrannt, an der Luft zu Oxyduloxyd oxydirt und endlich bis zu gleichbleibendem Gewicht etwa 30 Minuten stark geglüht.

Das schwefelammoniumhaltige Filtrat wird mit Salzsäure erwärmt und

vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. Dann können in der Flüssigkeit die alkalischen Erden wie gewöhnlich bestimmt werden.

Kalk und Magnesia finden sich in den Filtraten von der Manganfällung. Kalk wird in bekannter Weise als Oxalat, Magnesia als Phosphat bestimmt.

Baryt ist in den Eisenerzen fast stets als Schwerspath, sehr selten als Witherit, in Manganerzen (Psilomelanen) häufiger als Vertreter des Manganoxyduls, in den Hochofenschlacken als Schwefelbarium enthalten. Im ersten und letzten Fall finden wir ihn beim unlöslichen Rückstand bezw. der Kieselerde und trennen ihn von ihr durch Aufschliessen mit Natriumcarbonat. Im zweiten und dritten Falle wird er nach dem Ausfällen des Kalkes mit Schwefelsäure abgeschieden.

Alkalien. Die Bestimmung dieser nimmt man, wie es bei Silicaten stets geschieht, in der durch Aufschliessen mit Flusssäure von der Kieselsäure befreiten Substanz vor; alle Fällungen sind mit Ammonsalzen zu bewirken, so dass man schliesslich nach dem Verjagen der letzteren die fixen Alkalien übrig behält und als Sulfate gemeinsam wägt. Die Trennung erfolgt mittelst Platinchlorid. Man wird kaum in die Lage kommen, sie zu bestimmen, es sei denn in Brennmaterialaschen (bes. von Holzkohlen) oder in Hochofenschlacken vom Holzkohlenbetriebe.

Von den nur in geringen Mengen vorkommenden Verunreinigungen der Eisenerze scheidet man die Metalle

Kupfer, Blei, Arsen und Antimon vor ihrer Trennung gemeinschaftlich durch Schwefelwasserstoff ab. Zu diesem Zweck werden 10 g Erz in rauchender Salzsäure unter wiederholtem Zusatz von conc. Salpetersäure bei 50° gelöst und schliesslich (auf dem Wasserbad) zur Trockne eingedampft. Wollte man in der mit Salzsäure aufgenommenen und vom Rückstand abfiltrirten Lösung die Fällung unmittelbar vornehmen, so würde bei der vorhergehenden Reduction des Eisenoxyds so viel Schwefel abgeschieden werden, dass bei der weiteren Behandlung der Schwefelmetalle unangenehme Störungen unvermeidlich sind. Man reducirt desshalb zweckmässig vorher mittelst Natriumhypophosphit (in fester Form verwendet) in Siedehitze und leitet nach dem Erwärmen auf 70° Schwefelwasserstoff in ziemlich raschem Strom ein. Den abfiltrirten und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschenen Niederschlag digerirt man mit erwärmtem Schwefelnatrium und trennt so die Schwefelmetalle der fünften von denen der sechsten Gruppe. Die letzteren löst man unter Zusatz von Kaliumchlorat in Salzsäure, setzt Weinsteinsäure hinzu und fällt die Arsensäure mit Magnesiamischung und Ammoniak als arsensaure Ammoniakmagnesia; nach 24stündigem Stehen wird die Lösung abfiltrirt, der Niederschlag geglüht und gewogen. Aus dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat fällt man das Antimon von Neuem mit Schwefelwasserstoff und führt den Niederschlag

durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure, Abdampfen und Glühen in antimonsaures Antimonoxyd über. Ist nur eins der beiden Metalle vorhanden, so vereinfacht sich das Verfahren in entsprechender Weise.

Lundin[1]) hat eine Methode zur Arsenbestimmung angegeben, welche sich auf die Flüchtigkeit des Arsenchlorids gründet.

Schwefelblei und Schwefelkupfer löst man in Salpetersäure, setzt ein Paar Tropfen Schwefelsäure hinzu, dampft stark ein und lässt nach Zusatz von Alkohol das Bleisulfat absitzen; es wird als solches gewogen. Aus der Kupfersulfatlösung kann das Metall entweder wieder mit Schwefelwasserstoff gefällt und durch Verbrennen des noch feuchten Filters bei sehr niedriger Temperatur und Glühen des Niederschlages in Kupferoxyd übergeführt und gewogen oder noch besser und einfacher elektrolytisch abgeschieden werden. Für Laboratorien, die nicht auf elektrolytische Arbeiten eingerichtet sind, ist Ullgreen's höchst einfacher Apparat[2]) zu empfehlen; er besteht aus einer kleinen Platinschale, einem 100 mm langen, 30—40 mm weiten und an einem Ende mit Schweinsblase zugebundenen Stück Glasrohr und einem 25 mm breiten Streifen Zinkblech. Der letzere wird so gebogen, dass das eine Ende auf dem Arbeitstisch aufliegt und die Platinschale trägt, während das andere tief in das Glasrohr taucht, in welchem sich gesättigte Kochsalzlösung befindet. Bringt man nun die Kupferlösung in die Schale und taucht das in eine Bürettenklemme gespannte Glasrohr in erstere so tief ein, dass die Blase noch 6—8 mm vom Schalenboden entfernt bleibt, so beginnt sofort die Ausscheidung des Kupfers; nach 1—2 Stunden ist sie vollendet, wovon man sich durch Prüfung mit Ammoniak oder Schwefelwasserstoffwasser versichert. Das Auswaschen der Schale mit Wasser muss ohne Unterbrechung des Stromes vorgenommen und so lange fortgesetzt werden, bis keine Bläschen mehr sich an der Schale entwickeln. Nach zweimaligem Ausspülen mit 95 proc. Alkohol und darauf mit Aether trocknet man die Schale 5 Minuten im Luftbad und wägt.

Zink, Kobalt und Nickel. Von diesen drei Metallen erfordert besonders das erstere unsere Aufmerksamkeit, da es in manchen Eisenerzen (Brauneisenstein, Kiesabbrände) so stark auftritt, dass beim Verschmelzen derselben recht unangenehme Störungen durch Bildung von Gichtschwämmen vorkommen. Trotzdem ist die in den Erzen enthaltene Zinkmenge noch gering, und ihre Bestimmung gehört nicht zu den leichtesten Aufgaben. Der gewöhnlich eingeschlagene Weg besteht darin, dass man das Zink nach der Abscheidung des Eisenoxyds und der Thonerde aus erwärmter essigsaurer Lösung nach der Acetat- oder der Sulfatmethode durch anhaltendes

[1]) St. u. E. **1884,** 485.
[2]) Z. anal. Ch. **7,** 442.

Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt. In saurer Lösung sollen Kobalt und Nickel gelöst bleiben, doch ist dies nicht vollkommen der Fall und eine scharfe Trennung von dem Zink hat ihre bedeutenden Schwierigkeiten. Man muss sich dann durch wiederholte Fällung des aufgelösten Schwefelzinks helfen. Ist der Niederschlag endlich rein weiss, so löst man ihn in Salzsäure, fällt in kochender Lösung mit Natriumcarbonat und führt das Zinkcarbonat durch Glühen in Zinkoxyd über oder man trocknet das Schwefelzink, verbrennt das Filter, bringt Niederschlag und Filterasche in ein Schiffchen, schiebt es in ein glühendes Verbrennungsrohr, leitet Schwefelwasserstoff darüber und wägt als Schwefelzink, wodurch man sehr genaue Resultate erhält. Die lästige Abscheidung des Eisens kann man umgehen, wenn man das Erz mit der sechsfachen Menge eines Gemisches aus gleichen Theilen Natriumcarbonat und Cyankalium in einem kleinen Tiegel aus Eisen schmilzt. Das Eisenoxyd wird zu Metallschwamm reducirt; das Zink bildet Cyanzink, welches beim Behandeln der Schmelze mit Wasser im überschüssigen Cyankalium sich löst und durch Filtriren vom metallischen Eisen getrennt werden kann. Säuert man dann die Lösung mit Essigsäure an, so kann die Trennung von Kobalt und Nickel wie beschrieben vorgenommen werden. In den Filtraten von der Zinkfällung werden Kobalt und Nickel sowie Mangan durch Schwefelammonium niedergeschlagen. Der Niederschlag wird wieder gelöst und die Trennung in der Weise vorgenommen, wie sie oben beim Mangan beschrieben ist.

Phosphorsäure. Die zur Bestimmung der Phosphorsäure heute allein in Anwendung stehende Methode ist die der Abscheidung mit Molybdänsäure als Ammoniumphosphordodekamolybdat, $12\,MoO_3$, $PO_4(NH_4)_3$, welche bei sachgemässer Ausführung Ergebnisse hat, die zu den schärfsten der analytischen Chemie gehören. Trotzdem wird nicht selten mit Recht Klage geführt, dass die Bestimmungen verschiedener Chemiker beträchtliche Unterschiede aufweisen. Um vor Fehlern sicher zu sein, ist es nöthig, die Bedingungen zu kennen, unter denen die Abscheidung erfolgt; eine genaue Zusammenstellung derselben und die Bestätigung früherer Untersuchungen von Fresenius und vielen Anderen lieferte Hundeshagen[1]), nach welchem die Voraussetzungen für die vollständige Fällung folgendermaassen präcisirt werden können:

1. Freie Salzsäure, Schwefelsäure, sehr grosse Mengen freier Salpetersäure (mehr als 80 Moleküle auf 1 Molekül Phosphorsäure) und Salze mehrbasischer Säuren (Schwefel- und Borsäure) verhindern die vollständige Ausfällung der Verbindung.

2. Freie Salpetersäure in geringeren Mengen (26 bis 80 Moleküle auf 1 Molekül Phosphorsäure) verzögert die Abscheidung.

---

[1]) Z. anal. Ch. **28**, 141.

3. Noch geringere Mengen freier Salpetersäure als 26 Moleküle und Salze einbasischer Säuren (Chloride, Bromide) wirken nicht störend.

4. Ammoniumnitrat beschleunigt die Abscheidung derart, dass bei Anwesenheit von mehr als 0,5 g dieses Salzes die Verbindung schon nach einigen Minuten ausfällt, wenn nicht bloss sehr geringe Mengen Phosphorsäure vorhanden sind.

5. Hohe Temperatur beschleunigt die Ausfällung. Selbst falls in 100 ccm Flüssigkeit nur 50 mg Phosphorsäure enthalten sind, entsteht bei Siedehitze der Niederschlag augenblicklich, besonders wenn man kräftig rührt oder die Gefässwände mit dem Glasstab reibt. Der in der Hitze erzeugte Niederschlag ist krystallinisch, setzt sich rascher ab und lässt sich besser auswaschen als der in der Kälte entstandene.

6. Die angewendete Menge der Molybdänsäure muss doppelt so gross sein, als die zur Bildung der Verbindung erforderliche, also 24 Moleküle auf 1 Molekül Phosphorsäure betragen.

7. Kaltes Wasser, sehr verdünnte Säuren und Ammonsalzlösungen lösen den Niederschlag in geringem Maasse.

Ferner ist zu beachten, dass vor der Fällung die Kieselsäure vollständig abgeschieden sein muss, weil diese mit Molybdänsäure einen ganz ähnlichen Niederschlag giebt wie die Phosphorsäure, so dass bei Anwesenheit der ersteren zu viel gefunden wird, und dass die Lösung nicht niedrigere Oxydationsstufen des Phosphors enthält, welche sich der Fällung entziehen. Sie sind vorher zu Phosphorsäure zu oxydiren. Der bei 130 bis 150° getrocknete Niederschlag hat die Formel $12\ MoO_3,\ PO_4\ (NH_4)_3$ und enthält 3,781 Phosphorsäure = 1,651 Proc. Phosphor.

Die Ausführung der Phosphorsäurebestimmung erfolgt in nachstehender Weise:

Man löst, je nach dem Phosphorsäuregehalt 1—10 g Erz (Thomasschlacken 0,5 g, Minette, Bohnerze, Rasenerz, Puddelschlacke 1 g, andere Brauneisenerze, Rotheisenerze, Magantitane mit mittlerem Phosphorsäuregehalt 5 g, Erze für Bessemerroheisen 10 g) in conc. Salzsäure, dampft zweimal zur Trockne, nimmt das Eisen mit 10—20 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 auf, verdünnt, filtrirt und wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser aus; die Lösung soll bei 1 g Erz nicht über 20 ccm, bei grösseren Mengen nicht über 50 ccm betragen. Man setzt nun Ammoniak bis zur Neutralisation und 1 g Ammoniumnitrat hinzu, erhitzt zum Kochen und fällt (je nach der Menge der Phosphorsäure) mit 25—50 ccm Molybdänsäurelösung (deren Bereitung in dem Capitel über Handelsdünger beschrieben ist). Nach halbstündigem Stehen bei 70—80° ist die Ausscheidung vollendet. Man kann nun filtriren und mit salpetersäurehaltigem Wasser (50 ccm Säure spec. Gew. 1,4 auf 1 Liter) bis zum Verschwinden der Eisenreaction auswaschen. Da der Niederschlag aber Spuren Eisen mit

Hartnäckigkeit zurückhält, ist es rathsam, nach v. Reis[1]) die Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest abzuhebern und dann erst den Niederschlag mit salpetersaurem Waschwasser auf's Filter zu bringen und beim Waschen die Filterränder besonders zu berücksichtigen. Dann reinigt man den Niederschlag noch durch Auftröpfeln von 15 ccm Citratlösung (10 g Citronensäure mit 100 ccm Ammoniak vom spec. Gew. 0,91 auf 1 Liter verdünnt) mittelst einer Pipette und löst ihn endlich mit wenig verdünntem und erwärmtem Ammoniak. Die Lösung wird im Fällungsgefäss aufgefangen, um auch die darin zurückgebliebenen Reste aufzunehmen und das Filter mit $2^1/_2$ procentigem Ammoniak ausgewaschen. Dann setzt man Salzsäure zur Lösung, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich nur noch langsam wieder löst, fügt 2 ccm Magnesiamischung und $^1/_3$ des ganzen Volumens Ammoniak hinzu, rührt $^1/_2$ Minute gut um und lässt 15 Minuten absitzen. Bei sehr geringen Phosphorsäuremengen dauert dies länger; auf jeden Fall hat man zu warten, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar ist. Man filtrirt nun, wäscht mit verdünntem Ammoniak bis zum Verschwinden der Chlorreaction aus, bringt das feuchte Filter in einen Platintiegel, verbrennt es bei sehr niedriger Temperatur, glüht, bis der Niederschlag weiss ist (zuletzt kurze Zeit heftig) und wägt das Magnesiumpyrophosphat. Sollte dieselbe nicht ganz weiss sein, so feuchet man sie mit wenigen Tropfen Salpetersäure an, verdunstet diese sehr vorsichtig, glüht wieder und wägt.

Anstatt den Molybdänniederschlag in Magnesiumpyrophosphat überzuführen, kann man ihn auch nach Finkener direct wägen. Zu diesem Zweck sammelt man die ammoniakalische Lösung desselben nebst den Waschwassern in einem geräumigen Porzellantiegel, dampft ein, bis die Flüssigkeit nur noch schwach nach Ammoniak riecht, setzt verdünnte Salpetersäure zu bis zur vollständigen Fällung des Salzes und dampft weiter ein. Der hinterbleibende dickliche Rückstand wird nun über einem Schälchen aus Asbestpappe oder über einem Drahtnetz erst ganz gelinde und wenn er nicht mehr schäumt, stärker (auf 130—150°) erhitzt. Sobald ein über den Tiegel gedecktes kaltes Uhrglas nach einer halben Minute keinen Beschlag mehr zeigt, sind alle Ammonsalze vertrieben. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird gewogen. Der Niederschlag hat dann den oben angegebenen Gehalt an Phosphorsäure.

Schwefelsäure und Schwefel. Man löst das Erz in conc. Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt und fällt das Filtrat mit Chlorbarium. Falls das Erz keine Schwefelverbindung enthält, ist es besser, die feingepulverte Probe mit Salpeter und Soda (siehe unten) zu schmelzen und in der wässerigen Lösung der Schmelze nach Abscheidung der Kieselsäure

[1]) St. u. E. **1888**, 827.

die Schwefelsäure zu bestimmen. Man umgeht hierdurch das Ausfällen der Schwefelsäure in einer sauren Eisenlösung, worin der schwefelsaure Baryt etwas löslich ist. Auch ist letzterer häufig mehr oder weniger mit Eisenoxyd verunreinigt, wenn er aus einer stark eisenhaltigen Lösung gefällt wird.

Ist neben löslichen schwefelsauren Salzen auch noch Schwefel in Form von Schwefelmetall vorhanden und eine Gesammtschwefelbestimmung nöthig, so ist es entschieden am einfachsten, 5 g des feingepulverten Erzes mit gleich grossen Mengen (aber nicht mehr) Kaliumnitrat und Natriumcarbonat langsam zu erhitzen und bei nicht zu hoher Temperatur (am besten über einer Spirituslampe) $^1/_2$ Stunde zu schmelzen.

Titansäure. Nach Ledebur[1]). 2—5 g Erz werden in Salzsäure gelöst, zweimal scharf zur Trockne gedampft, mit wenig erwärmter Salzsäure aufgenommen, filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Der getrocknete Rückstand wird nun mit Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser aufgeweicht, reichlich mit Salzsäure versetzt, auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft, mit concentrirter Salzsäure unter ganz gelindem Erwärmen gelöst, mit kaltem Wasser verdünnt, filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die beiden vereinigten Filtrate enthalten gewöhnlich alle Titansäure. Zweckmässig ist es aber, die Kieselsäure durch Kochen mit Natronlauge, in der sie sich vollkommen klar lösen muss, auf ihre Reinheit zu prüfen. Die vereinigten Filtrate werden nun mit soviel Schwefelsäure versetzt, dass sich alles in Sulfat umwandelt, eingedampft bis Schwefelsäure abzurauchen beginnt und nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt behufs Lösung der auskrystallisirten Salze. Man reducirt jetzt das Eisenoxyd mit schwefliger Säure oder Natriumbisulfit, erwärmt gelinde, neutralisirt mit Natriumcarbonatlösung soweit, dass noch kein bleibender Niederschlag entsteht, erhitzt in dem mit einem Uhrglas bedeckten Kolben zwei Stunden zum Sieden und ersetzt dabei das verdunstende Wasser sowie das Reductionsmittel, sobald der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, damit die Oxydation des Eisens verhindert wird. Alle Titansäure fällt aus, mit derselben auch Phosphorsäure und etwas Eisen. Nach dem Absetzen des Niederschlags wird filtrirt und das Filtrat durch längeres Kochen geprüft, ob noch Titansäure ausfällt. Den mit Wasser gewaschenen und getrockneten Niederschlag schliesst man mit Natriumkaliumcarbonat auf, behandelt die Schmelze mit Wasser, worin sich Natriumphosphat löst, während Natriumtitanat und Eisenoxyd zurückbleibt. Diesen gut ausgewaschenen Rückstand behandelt man mit mässig starker Schwefelsäure bis unter Erwärmen alles Eisen gelöst ist, verdünnt mit reichlich viel Wasser, reducirt mit schwefliger Säure und fällt durch Kochen

[1]) Z. anal. Ch. **28**, 98.

die Titansäure abermals aus. Sie muss jetzt rein weiss sein, wird abfiltrirt mit kaltem Wasser gewaschen, geglüht und gewogen.

Chrom. Das gewöhnliche, sehr umständliche Verfahren zum Aufschliessen des Chromeisensteins ist von E. Donath[1]) durch das nachstehende ersetzt worden: Der mit der fünffachen Menge Bariumsuperoxyd auf's feinste zusammengeriebene Chromit wird im Porzellantiegel $^1/_2$ Stunde geglüht. Die stark gesinterte grüngelbe Masse löst sich in salzsaurem Wasser nach einigen Stunden vollkommen auf und enthält in der gelbrothen Lösung alles Chrom als Chromsäure. Aus der Lösung fällt man den Baryt mit sehr geringem Ueberschuss von Schwefelsäure, neutralisirt das Filtrat vollkommen mit Natriumcarbonat und lässt es dann in heisse, ebenfalls mit Natriumcarbonat versetzte Chamäleonlösung einfliessen. Sämmtliche Metalloxyde bis auf Chromoxyd fallen aus, welch letzteres sofort in lösliches Chromat übergeführt wird. Den Chamäleonüberschuss zersetzt man durch einige Tropfen Eisenvitriollösung und filtrirt die alkalische Chromatlösung ab, die mittelst Eisendoppelsalz titrirt oder durch essigsaures Bleioxyd als Bleichromat gefällt, geglüht und gewogen wird.

b) Maassanalyse.

Eisen. Die maassanalytische Bestimmung des Eisens erfolgt entweder durch Reduction oder durch Oxydation mittelst einer Titreflüssigkeit. Da die meisten Eisenerze Oxyd oder doch etwas oxydhaltig sind (selbst die Spathe sind davon nicht immer frei), auch beim Lösen die Oxydation nur durch besondere Vorsichtsmaassregeln ausgeschlossen werden kann, somit jeder Zeit dem Titriren eine Reduction vorausgehen muss, falls eine Oxydations-Methode in Anwendung kommen soll, so zieht Verfasser das oben zuerst genannte Verfahren, d. h. die Zinnchlorür-Methode, allen anderen vor. Da aber auch die Chamäleon-Methode und die Kaliumbichromat-Methode viele Anhänger haben, so mögen auch diese beschrieben werden. Wir wenden uns zuerst zur

Zinnchlorür-Methode. Man bedarf hierzu 1. eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt zum Titrestellen, die aus 10,04 g weichem, metallisch reinem Draht durch Lösen in Salzsäure, Oxydiren mit Kaliumchlorat und Verjagen jeder Spur freien Chlors in Siedhitze erhalten wird. Man verdünnt sie auf 1 Liter; 2. eine Zinnchlorürlösung, von der 1 ccm nahezu 1 ccm Eisenchloridlösung reducirt. Sie wird durch solange andauerndes Erhitzen granulirten Zinns mit concentrirter Salzsäure, bis kein Wasserstoff sich mehr bildet und durch Verdünnen mit 9 Vol. verdünnter Salzsäure (1 : 2) erhalten; 3. eine Lösung von Jod in Jodkalium, die etwa

[1]) Dingl. **263,** 245.

10 mg Jod in 1 ccm enthält. 1 Vol. derselben entspricht ungefähr $^2/_5$ Vol. Zinnchlorür. Man stellt nun einmal den Wirkungswerth der Jodlösung zum Zinnchlorür und dann die des letzteren zum Eisenchlorid fest. Die Umsetzung findet nach folgender Gleichung statt:

$$Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2FeCl_2.$$

Der Titre ist ein empirischer, weil Zinnchlorürlösung nicht unveränderlich ist. Man schützt sie vor rascher Oxydation dadurch, dass man sie in einer Standflasche mit Tubus und Abflussvorrichtung am Boden aufbewahrt, die oberhalb der Flüssigkeitsoberfläche mit der Leuchtgasleitung in Verbindung steht. Die Titration findet in fast siedender, stark saurer Lösung statt. Da gegen das Ende hin die Reaction langsam verläuft, so muss man dem Zinnchlorür zur Einwirkung Zeit lassen. Manche Chemiker begnügen sich mit dem Eintritt der Entfärbung als Index; sicherer und genauer ist es, einen geringen Ueberschuss an Zinnchlorür zuzusetzen und nach dem Verdünnen und Abkühlen unter Zusatz von Stärkekleister denselben mit Jodlösung zurückzumessen.

Da bei dieser Methode zweckmässig etwas grössere Eisenmengen verwandt werden, so löst man 2,5—5 g Erz in Salzsäure, prüft mit Ferridcyankalium auf Eisenoxydul, oxydirt, wenn nöthig, mit Kaliumchlorat, füllt auf 100 ccm auf und verwendet je 20 ccm, also 0,5 bez. 1 g Erz für jede Probe, von denen eine als Vorprobe behandelt wird, d. h. man schreitet beim Zusatz der Tritreflüssigkeit von ccm zu ccm fort, bis die Entfärbung eingetreten, ohne Rücksicht darauf, ob man nicht zuletzt mit nur einigen Zehnteln hätte auskommen können. Bei den anderen Proben giebt man dann auf einmal soviel ccm zu, als sicher verbraucht werden und titrirt mit Zehnteln zu Ende, endlich mit Jodlösung den geringen Ueberschuss zurück.

Chamäleon-Methode. Die intensiv rothe Lösung des Kaliumpermanganats (Chamäleon) wird durch Reduction bekanntlich entfärbt. Jeder geringste Rest unreducirten Salzes färbt aber die Flüssigkeit noch deutlich roth. Benutzt man zur Reduction ein Eisenoxydulsalz, z. B. Ferrosulfat, so verläuft die Umsetzung nach folgender Gleichung:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

Kennt man nun den Gehalt der Lösung an Permanganat, so lässt sich aus der zur Oxydation des Eisensulfats verbrauchten Menge auf die Menge des Eisensalzes schliessen. Bei der Anwendung verfährt man so, dass man eine Ferrosulfatlösung von bekanntem Gehalt mit Chamäleonlösung bis zum Eintritt der Röthung versetzt und nun aus der verbrauchten Menge den Wirkungswerth des Reagens bestimmt. Man kann dann mit seiner Hilfe jede unbekannte Menge Eisen oxydiren und berechnen.

Die gewöhnlich zur Anwendung kommende Lösung enthält 5 g Kaliumpermanganat im Liter. Dieselbe wird meist als sehr veränderlich ange-

sehen, so dass ihr Wirkungswerth nach Verlauf mehrerer Tage immer von Neuem festgestellt werden müsste; in Wirklichkeit hält sie sich viele Monate lang unverändert, wenn sie nach der Bereitung gekocht und dann vor Licht geschützt aufbewahrt wird. Durch das Kochen geht die Veränderung, welche sich sonst auf lange Zeit erstreckt, auf einmal vor sich und setzt sich nicht weiter fort. Es steht desshalb nichts im Wege, anstatt eines empirischen Titres derselben den normalen bezw. $^1/_{10}$ normalen Titre (1 ccm = 5,6 mg Fe) zu geben. Die Berichtigung desselben wird dann natürlich nach dem Kochen vorgenommen.

Die Titrestellung erfolgt mit Eisendraht, der ganz rein (99,6 % Fe) sein muss, mit Eisenoxydulammonsulfat, mit Oxalsäure oder mit Ammoniumoxalat. Der Eisendraht muss in einer Kohlensäureatmosphäre und unter gänzlichem Ausschluss der Luft in verdünnter Schwefelsäure gelöst werden, andernfalls dem Titriren eine Reduction (s. u.) vorauszugehen hat. Man löst 1,004 mg Draht, füllt auf 100 ccm auf und benutzt jedesmal 20 ccm. Der Durchschnitt ergiebt den richtigen Titre. Damit nicht Ausscheidung von Mangansuperoxyd erfolgt, ist die Lösung gehörig anzusäuern.

Das Eisenoxydulammonsulfat, auch Eisendoppelsalz genannt, ist zum Titrestellen bequemer zu verwenden, da es nur in Wasser gelöst und angesäuert zu werden braucht. 1 g Eisen ist in 7,0014 g desselben enthalten; für technische Analysen genügt es, seinen Eisengehalt zu $^1/_7$ anzunehmen. Ist das Salz nach der Vorschrift von Fresenius[1]) bereitet, so ist es sehr haltbar.

Oxalsäure wird durch Chamäleon in heisser Lösung zu Kohlensäure oxydirt; sie ist, weil leicht rein darzustellen (vgl. S. 158) und unveränderlich, bei geeigneter Aufbewahrung, sehr gut zu verwenden. 1,125 g der krystallisirten Verbindung entsprechen 1 g Eisen. Ebensogut lässt sich Ammoniumoxalat anwenden, von dem 1,2685 g gleichwerthig sind mit 1 g Eisen.

Die Ausführung der Eisenbestimmung erfolgt am besten und richtigsten in schwefelsaurer Lösung; wenn irgend möglich, löst man daher das Erz in Schwefelsäure und zwar, da ohnehin meist eine Reduction erforderlich ist, ohne Abschluss der Luft. Gelingt die Lösung auf diese Weise nicht, so löst man in Salzsäure und verjagt dieselbe durch Eindampfen mit Schwefelsäure. Diese Lösung von 0,5—1 g Erz wird dann mittelst eines Stückchens eisen- und kohlenstofffreien Zinks zweckmässig unter Beigabe eines Stückes Platindraht oder -blech reducirt, bis mit Rhodankalium keine Reaction mehr eintritt, mit ausgekochtem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und in Mengen von je 20 ccm titrirt.

Die Titration einer Eisenchlorürlösung in Gegenwart freier Salzsäure

[1]) Fresenius, Anl. z. quant. chem. Analyse. 6. Aufl. Bd. 1, S. 133.

erfordert gewisse Vorsichtsmaassregeln, damit nicht etwas Chamäleon unter Freiwerden von Chlor und Bildung von Wasser zerlegt ($KMnO_4 + 8HCl = KCl + MnCl_2 + 5Cl + 4H_2O$), der Eisengehalt also zu hoch gefunden wird. Entschliesst man sich zur Anwendung dieses Verfahrens, so kann man auch Nutzen ziehen von der rasch verlaufenden Reduction mittelst Zinnchlorür und braucht nicht das ungleich langsamer wirkende Zink anzuwenden. Man löst dann das Erz in Salzsäure, erhitzt bis zum Sieden, setzt Zinnchlorürs bis zur Entfärbung zu und nimmt den Ueberschuss desselben mit 60 ccm einer wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid (1:20) weg. Hat man dann noch 60 ccm einer sauren Mangansulfatlösung[1]) (1 g kryst. Salz auf 2 ccm conc. Schwefelsäure und 13 ccm Wasser), von welcher 65 ccm 1 g Eisen entsprechen, zugesetzt und stark verdünnt, so kann man mit derselben Genauigkeit wie in schwefelsaurer Lösung arbeiten.

Kaliumbichromat-Methode. Die Unannehmlichkeit, Chamäleon nicht ohne weiteres bei salzsaurer Eisenlösung verwenden zu können, seine grosse Empfindlichkeit gegen organische Stoffe, die in manchen Erzen vorkommen (Rasenerze) und gegen andere Kohlenwasserstoffe (aus Eisen), wodurch die Ergebnisse ebenfalls ungenau ausfallen, hat der gegen diese Einflüsse unempfindlichen Bichromatlösung vielfach Eingang verschafft. Sie verwandelt in saurer Lösung Eisenoxydul gleichfalls in Oxyd nach folgender Gleichung: $6FeO + 2CrO_3 = 3Fe_2O_3 + Cr_2O_3$. Ein ihr anhaftender Uebelstand ist die Nothwendigkeit der Tüpfelprobe, da in der durch Chromsalz grüngefärbten Lösung das Ende der Reaction nicht erkannt werden kann. Man löst das Erz in Salzsäure, reducirt mit Zink oder Zinnchlorür unter Beseitigung des Ueberschusses mit Quecksilberchlorid, verdünnt hinlänglich, säuert mit verdünnter Schwefelsäure stark an und titrirt, wobei man zunächst (in der Vorprobe) nach Zusatz von je 1 ccm einen Tropfen Eisenlösung mit einem Tropfen Ferridcyankaliumlösung in Berührung bringt; sobald derselbe nicht mehr im geringsten grün wird, sondern rein gelb bleibt, ist die Oxydation beendet. In einer zweiten und dritten Probe titrirt man gegen das Ende hin mit $^1/_{10}$ ccm fertig.

Die Titrelösung, welche sich unverändert beliebig lange aufbewahren lässt, stellt man aus geschmolzenem und zerfallenem Kaliumbichromat her, von dem 4,9203 g in 1 Liter Wasser gelöst werden. 1 ccm oxydirt dann 5,6 mg Eisen. Die Richtigkeit des Titers wird vor der Verwendung zweckmässig mittelst Eisenlösung controlirt.

Eisenoxyd neben Eisenoxydul. Auf Grund der Kenntniss vorstehender Methoden ist es leicht, die beiden Oxydationsstufen des Eisens nebeneinander zu bestimmen. Man hat nur nöthig, das Erz unter Aus-

[1]) Zimmermann, Ber. **1881**, 779.

schluss des Sauerstoffs zu lösen und in der Lösung einmal mittelst Chamäleon oder Bichromat das Oxydul und ein zweites Mal mit Zinnchlorür das Oxyd festzustellen, oder man löst eine Portion unter Luftabschluss behufs Bestimmung einer Oxydationsstufe und in einer zweiten, nachher zu reducirenden oder zu oxydirenden den Gesammteisengehalt.

Mangan. Alle Titrations-Methoden für Mangan gründen sich auf nachstehende von Guyard zuerst für den vorliegenden Zweck verwendete Reaction

$$3\,MnO + Mn_2O_7 = 5\,MnO_2.$$

Da jedoch das Mangansuperoxyd infolge seines stark sauren Charakters grosse Neigung hat, mit Manganoxydul salzartige Verbindungen, z. B. nach der Formel $MnO, 5\,MnO_2$ zu bilden, so verläuft die Umsetzung niemals genau nach der oben gegebenen Gleichung; man kann desshalb den Wirkungswerth der Titreflüssigkeit nicht berechnen, sondern nur empirisch feststellen.

Der Titration mit Chamäleon geht bei einer Anzahl Methoden eine Abscheidung von Mangansuperoxyd voraus, das dann wieder in entsprechende Lösung gebracht wird; bei anderen wird unmittelbar der durch Ausfällung des Eisenoxyds gewonnenen Manganlösung die Titreflüssigkeit zugesetzt, bei einer dritten Klasse ein Ueberschuss derselben zurücktitrirt. Im Nachstehenden sei nur die brauchbarste und vom Verein deutscher Eisenhüttenleute als Normalmethode angenommene beschrieben.

Die modificirte Volhard'sche Methode von Nic. Wolff[1]) ist eine der am angenehmsten auszuführenden, da jede Filtration wegfällt. Der Grundprincip ist, dass alles Mangan als Oxydul und alles Eisen als Oxyd in salzsaurer Lösung vorhanden ist. Das Eisenoxyd wird mit Zinkoxyd und das Mangan bei Gegenwart des Eisenniederschlags aus der auf 80° erwärmten Flüssigkeit durch Chamäleonlösung gefällt.

Die Titerlösung enthält 9 g Kaliumpermanganat im Liter; man löst es unter Erwärmen und filtrirt durch ausgewaschenen Asbest. Sie ist vor Licht geschützt aufzubewahren. Verliefe die Reaction genau nach der Gleichung, so müsste für eine genau abgemessene Menge (z. B. 30 ccm) Titerlösung nach dem Reduciren durch Salzsäure und Neutralisiren mit Zinkoxyd genau $^2/_3$ (also 20 ccm) zur Fällung des Mangansuperoxyds verbraucht werden. Zahlreiche, mit verschieden starken Titerlösungen, zu verschiedenen Zeiten und in mehreren Laboratorien vorgenommene Untersuchungen haben aber ergeben, dass auf 100 ccm reducirter Titerlösung nur 66 ccm — anstatt 66,66 ccm — verbraucht werden. Hiernach wird der Mangantiter der Lösung berechnet, nachdem ihr Mangangehalt mittelst Oxalsäure oder Eisen festgestellt ist.

Hätten wir z. B. für 0,6285 g reine krystallisirte Oxalsäure oder für

[1]) St. u. E. **1891**, 377.

0,5588 g reines Eisen 36,3 ccm Titerlösung gebraucht, so finden wir den Mangangehalt von 100 ccm derselben nach der Proportion:

$$36{,}3 : 100 = 0{,}1096\,^{1}) : a. \quad x = 0{,}3019.$$

100 ccm Titerflüssigkeit enthalten somit 0,3019 g Mn.

Der Mangantiter ergiebt sich dann aus der Gleichung:

$$66 : 100 = 0{,}3019 : x. \quad x = 0{,}4575 \text{ (Titer)}.$$

Multiplicirt man mit diesem Titer die für 1 g Probesubstanz verbrauchten Cubikcentimeter, so erhält man den Mangangehalt in Procenten.

Ausführung: Von Erzen und Schlacken, die mit Salzsäure einen manganfreien und gegen Kaliumpermanganat indifferenten Rückstand geben, löst man dreimal je 1 g bei 0—20 Proc., 0,5 g bei 20—50 Proc. Mangangehalt in je einem Erlenmeyerkolben von 1 Liter Inhalt mit 20 ccm Salzsäure von 1,19 spec. Gew., giebt je ca. 3 g Kaliumchlorat hinzu und kocht, bis das Chlor ausgetrieben ist. Erze und Schlacken, die obige Eigenschaften nicht besitzen, löst man in einer bedeckten Porzellanschale, giebt Kaliumchlorat hinzu und dampft soweit zur Trockne, bis die Kieselsäure körnig geworden ist, behufs guter Filtration. Man digerirt den Rückstand mit Salzsäure, filtrirt in einen 1 Liter-Erlenmeyer, wäscht aus, schliesst den Rückstand mit Kaliumnatriumcarbonat auf, behandelt die Schmelze wie die ursprüngliche Substanz und bringt das Filtrat von der Kieselsäure zu dem ersten. Die Flüssigkeit ist durch Abdampfen auf ca. 100 ccm einzuengen.

Bei Substanzen, die neben wenig Eisen soviel Phosphor (oder Arsen) enthalten, z. B. Thomasschlacke, dass die Phosphor- oder Arsensäure nicht vollständig mit niedergeschlagen wird, setzt man eine genügende Menge manganfreies Eisenoxyd, oder man giebt gleich beim Lösen der Probe etwa 0,5 g Eisenerz von bekanntem Mangangehalt, der später abzuziehen ist, hinzu. Nachdem man sich mit Ferridcyankalium mittelst einer Tupfprobe von der Abwesenheit von Eisenoxydul überzeugt und wenn nöthig nochmals mit Kaliumchlorat oxydirt hat (an Stelle des Kaliumchlorats kann auch Barium- oder Wasserstoffsuperoxyd verwandt werden), kocht man nochmals kurze Zeit auf, um etwa noch vorhandenes Manganoxyd in Oxydul überzuführen und giebt dann in Wasser fein aufgeschlämmtes Zinkoxyd (indifferent gegen Kaliumpermanganat: Zink. oxyd. v. sicc. par. bei Luftzutritt unter Umrühren gut ausgeglüht) in kleinen Portionen unter jedesmaligem guten Umschütteln hinzu, bis eben alles Eisenoxyd aus-

---

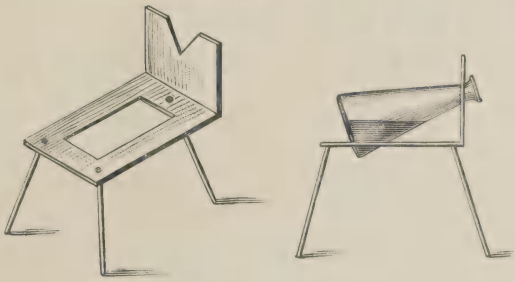
[1]) Nach den Formeln $5\,(H_2\,C_2\,O_4 + 2\,H_2\,O) + 2\,K\,Mn\,O_4 + 3\,H_2\,SO_4 = 10\,CO_2 + K_2\,SO_4 + 2\,Mn\,SO_4 + 10\,H_2\,O$

und $10\,Fe\,SO_4 + 2\,K\,Mn\,O_4 + 8\,H_2\,SO_4 = 5\,Fe_2\,(SO_4)_3 + K_2\,SO_4 + 2\,Mn\,SO_4 + 8\,H_2\,O$

entsprechen 628,5 g kryst. Oxalsäure bezw. 588,8 g reines Eisen 109,6 g Mangan.

gefällt ist. Dieser Punkt markirt sich dadurch, dass der Niederschlag plötzlich gerinnt. Obschon alsdann die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit noch bräunlich gefärbt erscheint, so wird dieselbe doch in der Regel nach tüchtigem Umschütteln wasserklar. Wenn nicht, so fügt man vorsichtig in kleinen Portionen Zinkoxyd unter Umschütteln und Erwärmen zu, bis die Lösung wasserhell ist. Der Niederschlag darf nicht viel Zinkoxyd enthalten, also nicht hell gefärbt erscheinen, sondern er muss die dunkelbraune Farbe des Eisenoxydhydrats besitzen. Ein geringer Ueberschuss von Zinkoxyd (namentlich compacte Stückchen) beeinflusst das Resultat nicht, ein grösserer aber führt zu einem zu niedrigen Ergebniss. Ausserdem ist die Flüssigkeit milchig getrübt und in dieser lässt sich die Endreaction schlecht beurtheilen. Die Trübung nimmt man durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure unter Erwärmen und Umschütteln weg. Man bringt alsdann das Volumen der Flüssigkeit auf ca. 400 ccm (welches bei allen Titrationen annähernd eingehalten wird), erwärmt auf

Fig. 93.



ca. 80° und lässt nun schrittweise zur Vorprobe No. 1 so lange je 5 ccm Titerlösung z. B. $5 \times 5 = 25$ ccm zufliessen, bis dieselbe nach wiederholtem Umschütteln geröthet bleibt. Man nimmt dann Vorprobe No. 2, setzt auf einmal 20 ccm und dann schrittweise je 1 ccm hinzu, bis ebenfalls bleibende Röthung eingetreten ist, z. B. bei 23 ccm. Zu der maassgebenden Probe No. 3 lässt man sofort 22 ccm Titerlösung fliessen und titrirt alsdann mit je 0,2 ccm zu Ende, bis die Flüssigkeit die Röthung angenommen hat, welche 0,1 ccm in 400 ccm Wasser erzeugt, und welche man sich bei jeder neuen Titerlösung einprägt, indem man 400 ccm Wasser mit 0,1 ccm derselben färbt. Die Nüance der Färbung ist zwar in Wasser etwas verschieden von der der Probe, doch lässt sich bei einiger Uebung die Intensität der Färbung leicht beurtheilen. Hat man bei Probe No. 3 22,6 ccm bis zur erforderlichen Röthung verbraucht, so werden 22,5 ccm der Rechnung zu Grunde gelegt.

Nach jedesmaligem Zusatz von Titerflüssigkeit und nachfolgendem Umschütteln lässt man den Niederschlag ein wenig, d. h. nur soviel ab-

sitzen, dass man die Farbe der überstehenden Flüssigkeit beurtheilen kann. Das Absetzen geht besonders rasch vor sich, wenn man den Kolben in einem Stuhl von vorstehend abgebildeter Gestalt schräg legt.

Die Ausführung dreier Proben ist nur dann erforderlich, wenn der Mangangehalt ganz unbekannt ist. Kennt man die Grenzen, in denen er sich bewegen kann, so genügen deren zwei, und man geht sofort um nur je 1 ccm vorwärts. (Bei Betriebsproben mit bekannten Erzen genügt unter Umständen sogar nur eine Probe.) Wenn das Verfahren auch umständlich aussieht, so führt es doch rasch zum Ziel.

Diejenigen Metalle, welche neben dem Eisen in den Erzen vorkommen, beeinflussen das Ergebniss der Titration entweder gar nicht oder nicht erheblich, da sie meist in nur geringen Mengen vorhanden sind.

Kupfer wird durch Zinkoxyd vollständig als Oxydhydrat gefällt und ist somit ohne Einfluss. Nickel und Blei erhöhen das Resultat, wenn sie in grösseren Mengen vorhanden sind. Blei muss desshalb vorher aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff oder mit Nickel und Kobalt zusammen abgeschieden werden.

Kobalt und Chrom erhöhen das Resultat, auch wenn sie in geringen Mengen vorhanden sind. Zur Abscheidung des Kobalts (Nickel, Blei) übersättigt man die salzsaure Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium, säuert wieder mit Salzsäure an, filtrirt, wobei Schwefelkobalt (-Nickel und -Blei) zurückbleiben, verjagt den Schwefelwasserstoff, oxydirt mit Kaliumchlorat, fällt mit Zinkoxyd und titrirt.

Zur Abscheidung des Chroms fällt man das Mangan zunächst nach der Chloratmethode aus, löst den gewaschenen Manganniederschlag in Salzsäure, kocht, neutralisirt mit Zinkoxyd und titrirt.

Wolfram bleibt als Wolframsäure bei dem Rückstand und wird abfiltrirt.

Die Analyse der Zuschläge wird genau in derselben Weise vorgenommen, wie die der Erze; zuweilen ist es erforderlich, in ihnen die

Kohlensäure zu bestimmen, was durch Ermittelung des Gewichtsverlustes erfolgt, den das Untersuchungsobject im Fresenius-Will'schen Apparat beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure erleidet.

Bei der Untersuchung von Schlacken bedient man sich ebenfalls der beschriebenen Methoden. Sind sie saure Silicate (Bessemerschlacken), so müssen sie mit kohlensaurem Natronkali aufgeschlossen werden. Frischschlacken lösen sich sehr schwer und nur theilweise in Säuren; sie werden ebenfalls durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen. Die Bestimmung des in Hochofenschlacken auftretenden Schwefelcalciums und Schwefelbariums wird durch Schmelzen mit der oben erwähnten Mischung von Soda und Kaliumchlorat ermöglicht oder nach der Landolt'schen Schwefelbestimmungsmethode für Eisen ausgeführt.

II. Analyse des Eisens.

Alle Eisensorten (Roheisen, Stahl, Schmiedeeisen) enthalten neben Eisen jederzeit Kohlenstoff, Silicium und Mangan, von welchen drei Stoffen der Charakter der Legirung abhängt, sowie ferner Schwefel, Phosphor und Kupfer als Verunreinigungen. In den meisten Fällen wird es auch möglich sein, Calcium, Magnesium, Aluminium, Kobalt, Nickel, Blei, Antimon, Stickstoff u. s. w. in Spuren nachzuweisen; dieselben haben jedoch in den geringen vorkommenden Mengen keinen Einfluss auf die Eigenschaften des Metalls, so dass ihre Bestimmung in der Technik kaum je erforderlich wird. Chrom und Wolfram bilden jedoch wichtige Bestandtheile mancher Stahlsorten, sowie der zu ihrer Herstellung verwendeten Legirungen und erheischen desshalb Berücksichtigung (s. Kap. Eisenlegirungen). Da somit die Bestandtheile der Eisensorten sämmtlich bekannt sind, so kommt man auch nicht in die Lage, eine qualitative Untersuchung vornehmen zu müssen, es sei denn, dass es gilt, die Anwesenheit eines der beiden zuletzt genannten Metalle nachzuweisen.

Quantitative Untersuchung.

Probenahme. Für schmiedbares Eisen und graues Roheisen gestaltet sich dieselbe sehr einfach, da man durch Bohren, Hobeln oder Abdrehen leicht Späne von genügender Feinheit herstellen lassen kann. Stehen Werkzeugmaschinen nicht zur Verfügung, so spannt man das Probestück in einen Schraubstock und erzeugt die Späne mittelst der Feile, wobei sie auf einem untergelegten Bogen reinen Papiers aufgefangen werden. Es ist darauf zu achten, dass die zu benutzende Feile gehörig hart, aber nicht spröde ist, damit sich nicht Theilchen ihrer Zähne der Probe beimischen. Sehr hartes Metall (weisses Roheisen und gehärteter Stahl) lassen sich zwar mit Hilfe äusserst harter Specialstahle ebenfalls zerkleinern; da derartige Werkzeuge aber nicht überall in Gebrauch sind, so schlägt man ebensogut mit einem schweren Hammer von dem auf dem Ambos liegenden Stück kleine Theilchen ab und zerstösst sie in einem Stahlmörser zu feinen, durch ein Sieb mit $^1/_2$ mm weiten Maschen gehenden Körnchen. Da Stahlblöcke inhomogen sind, so können wirklich genaue Analysen nur dann erhalten werden, wenn erstere durch Schmieden oder Walzen auf kleinen Querschnitt gebracht sind. Auch Masseln weissen Roheisens und des Ferromangans zeigen verschiedene Zusammensetzung aussen und innen, wesshalb die Stückchen von verschiedenen Stellen entnommen werden müssen. Die Zerkleinerung hat bis auf den bei den Erzen angegebenen Grad zu erfolgen und niemals dürfen beim Durchsieben grössere Stückchen zurückgelassen werden, sondern alles ist durch's Sieb zu treiben.

Da Späne von grauem Roheisen sich leicht von dem viel leichteren Graphitpulver trennen und in Folge dessen Unterschiede im Kohlenstoffgehalt bis zu 0,2 Proc. auftreten können, so feuchtet man sie zweckmässig mit Alkohol an, schüttelt sie 5 Minuten lang tüchtig durcheinander, wobei der Graphit an den Eisentheilchen haftet und nimmt vor dem Trocknen die einzelnen abzuwägenden Portionen aus der Masse. Eine wirklich genaue Durchschnittsprobe ist bei grauem Roheisen überhaupt nicht zu erhalten, doch macht sich dieser Uebelstand hauptsächlich nur in Betreff des Kohlenstoffs geltend.

Silicium. a) Abdampfmethode. Je nach dem Siliciumgehalt wägt man 1 g (von grauem Roheisen), 2 g (von Weisseisen und Bessemerflusseisen), oder 5 g (von Schweisseisen und Thomasflusseisen) ein, löst in Salpetersäure, verdampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf, verdünnt, filtrirt, schmilzt den Rückstand mit Salpeter und Soda, löst in Salzsäure, dampft abermals zur Trockne, löst, filtrirt und glüht. Dieses umständliche Verfahren giebt gute Resultate, ist aber zeitraubend. Man hat es desshalb auf verschiedene Weise abzukürzen versucht, meist behufs Vermeidung des Aufschliessens und wiederholten Abdampfens, was erforderlich ist, da die Kieselsäure stets geringe Mengen Eisen zurückhält.

Vielfach erfolgt die Lösung in Salzsäure und die Oxydation mit Kaliumchlorat. Das Eindampfen geht dann zwar rascher vor sich als das der salpetersauren Lösung, man erleidet aber nach Blum[1]) Verluste durch Bildung von Chlorsilicium, so dass die Gehalte bis zu 0,02 Proc. zu niedrig ausfallen.

Die Reinigung der Kieselsäure kann umgangen werden, wenn man sie nach der ersten Filtration glüht, wägt, unter Zusatz von ein Paar Tropfen Schwefelsäure mit Fluorwasserstoff wegdampft, den Rückstand über dem Gebläse kräftig glüht und zurückwägt. Ist derselbe irgend erheblich, so wird er zweckmässig einige Male mit etwas Ammoniumcarbonat behandelt, um sicher sämmtliche Schwefelsäure auszutreiben.

b) Methode von Brown (nach Ledebur). 1 g Eisen wird mit Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht so lange erhitzt, bis alles Lösliche sich gelöst hat. Alsdann setzt man 35—40 ccm, im Verhältniss von 1 : 4 verdünnter Schwefelsäure nach Ledebur, oder 25—30 ccm im Verhältniss von 1 : 3 verdünnter Schwefelsäure nach Brown, hinzu und erhitzt die Lösung auf dem Sand- oder Wasserbade, bis die Salzpetersäure verjagt ist. Zu der abgekühlten Flüssigkeit fügt man vorsichtig 40—50 ccm Wasser, erwärmt bis zur völligen Lösung des weissen Eisensalzes und filtrirt heiss. Der Rückstand wird mit heissem Wasser gewaschen, bis im ablaufenden Waschwasser kein Eisenoxyd mehr nachweisbar ist. Alsdann

[1]) St. u. E. **1885**, 510.

wäscht man etwa vier Mal mit heisser Salzsäure von 1,12 spec. Gew. und schliesslich wieder mit heissem Wasser bis zur völligen Entfernung der Salzsäure. Das noch feuchte Filter wird im Platintiegel bei niedriger Temperatur verbrannt, dann geglüht, bis die Kieselsäure rein weiss erscheint, was bei Untersuchung von graphitreichem Roheisen 2—3 Stunden zu dauern pflegt.

Diese Brown'sche Methode wendet man nur dann an, wenn man in der betreffenden Probe lediglich das Silicium bestimmen und desshalb auf das Filtrat verzichten will.

Titan. Behufs Titanbestimmung im Roheisen löst man 15 g desselben in Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, dampft ein, glüht behufs Zerstörung der Kohlenstoffverbindungen und Austreibung der Salpetersäure, löst in Salzsäure, verdünnt und filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser und schliesst dann den Rückstand durch Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat auf. Das Abscheiden der Kieselsäure, die Prüfung derselben auf Reinheit, das Ausfällen der Titansäure aus den Filtraten u. s. w. wird genau in derselben Weise vorgenommen, wie es oben bei der Erzanalyse beschrieben ist.

Kohlenstoff. *1. Gesammtkohlenstoff.* Zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs, die jederzeit in der Oxydation desselben zu Kohlensäure, Auffangen und Wägen dieser besteht, sind folgende erprobte Methoden zu empfehlen:

a) Unmittelbare Verbrennung des Eisens nach Särnström[1]) in Schwefelsäure und Chromsäure und Ueberleiten der Gase über glühendes Kupferoxyd, damit auch sich entwickelnde Kohlenwasserstoffe verbrannt werden. Der hierzu erforderliche Apparat besteht aus einem Lösungskolben mit Hahntrichter und Gasableitungsrohr im doppelt-durchbohrten Stopfen, dem 50 cm lang mit Kupferoxyd und dahinter mit Bleichromat gefüllten Verbrennungsrohr, sowie den Absorptionsapparaten für Wasser und Kohlensäure, d. s. Röhren mit glasiger Phosphorsäure bezw. Natronkalk. Die Ausführung erfolgt nach A. Brand[2]) in folgender Art: In den Kolben bringt man mit dem zerkleinerten Eisen (von Roheisen 1 g, von Stahl 3—5 g, von Schmiedeeisen 5—10 g) für jedes Gramm desselben 2,5 g krystallisirte Chromsäure, schliesst den Apparat, füllt ihn mit kohlensäurefreier Luft und lässt dann aus dem Hahntrichter das Lösungsmittel (für je 1 g Eisen 50 ccm auf die Hälfte verdünnte Schwefelsäure mit 2,5 g Chromsäure) einfliessen. Die Schwefelsäure löst das Eisen und die Chromsäure oxydirt neben anderem auch den weitaus grössten Theil des sich entwickelnden Wasserstoffs. Erst nach beendeter Lösung erwärmt

[1]) Jern. Kont. Ann. **1884**, 385, auszugsw. Bg. u. H. Z. **1885**, 82.
[2]) St. u. E. **1887**, 175.

man den Kolben, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet, zuletzt bis zum Sieden und treibt dadurch alle gelösten Gase aus. Wollte man schon während der Lösung erwärmen, so würde der von der Chromsäure in der Hitze abgegebene Sauerstoff mit dem nicht oxydirten Wasserstoff explodiren. Die Anwendung der oben erwähnten Absorptionsröhren an Stelle des Kaliapparates gestattet die Ausgleichung von Druckschwankungen durch Zurücktreten von kohlensäurefreier Luft. Am Schluss der Verbrennung leitet man 4—5 l Luft durch den Apparat und wägt die Natronkalkröhren.

b) Abscheidung des Kohlenstoffs nach Mc. Creath mittelst Kupferammoniumchlorid und nachfolgende Verbrennung α) mit Sauerstoff im Verbrennungsofen, β) mit Chromsäure nach Ullgren.

Als Lösungsmittel dient neutrales Kupferammoniumchlorid (300 g auf 1 l), wovon 50 ccm für 1 g Eisen erforderlich sind. Man bringt das Eisen in der oben angegebenen Menge in einen Erlenmeyerkolben, giesst das Lösungsmittel darauf und schüttelt nun recht häufig um, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Erwärmen auf 40—50°. Das Eisen löst sich unter Abscheidung von Kupfer sehr rasch auf; später geht auch das letztere wieder in Lösung und binnen 25—30 Minuten hat man nur Kohlenstoff, Silicium-, Phosphor- und Schwefeleisen u. s. w. als Rückstand. Scheidet sich beim Lösen oder nachher basisches Eisensalz aus, so bringt man dasselbe vor dem Filtriren mit einigen Tropfen Salzsäure in Lösung. Man filtrirt nun auf ein Asbestfilter, prüft das zuerst Durchlaufende durch Verdünnen mit Salzsäure und Wasser bis zur Durchsichtigkeit auf etwa durch's Filter gegangene Kohletheilchen, wäscht zuerst mit Kupferammoniumchlorid, dann mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction, hierauf mit Alkohol, zuletzt mit Aether und trocknet bei sehr niedriger Temperatur. Nach den Untersuchungen von A. Brand[1]) ist die Methode nicht durchaus zuverlässig, da selbst das neutrale Lösungsmittel noch immer Verluste durch Entwickelung von Kohlenwasserstoff verursacht. Bei kohlenstoffreicheren Eisensorten, vor allem bei Roheisen sind dieselben allerdings so gering, dass sie innerhalb der in der Arbeit begründeten Fehlergrenzen liegen, aber in sehr kohlearmem Eisen findet man doch soviel zu wenig, dass Methode a) vorzuziehen ist.

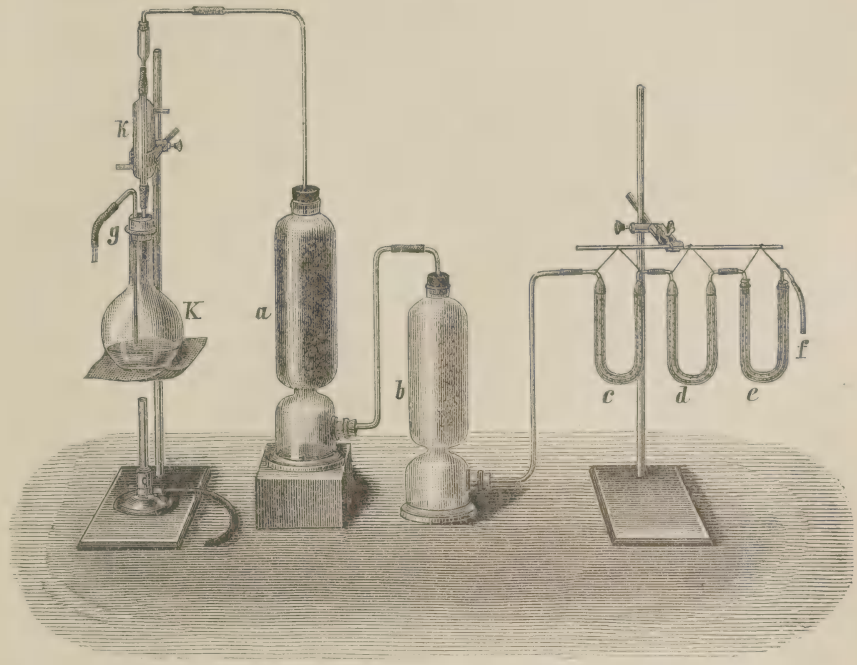
α) Verbrennung mit Sauerstoff. Den Asbest mit dem Kohlenstoff bringt man in ein Platinschiffchen, wischt die letzten Reste mit etwas feuchtem Asbest aus dem Trichter und verbrennt nun genau wie bei der Elementaranalyse. Um nicht durch zurückgehaltene Spuren von Chlor, das sich durchaus nicht leicht vollständig auswaschen lässt, sowie durch die aus dem Schwefeleisen gebildete Schwefelsäure zu hohe Er-

[1]) St. u. E. 1887, 173.

gebnisse zu erhalten, ist es erforderlich, hinter das Kupferoxyd eine Lage Bleichromat und eine Silberspirale in das Verbrennungsrohr zu schieben. Das mittelst Phosphorsäure getrocknete Kohlensäuregas wird in Kaliapparaten oder Natronkalkröhren aufgefangen; die letzten Reste treibt man durch mehrere Liter gereinigter Luft in die Absorptionsapparate.

β) Verbrennung mit Chromsäure. Hierfür filtrirt man den Kohlenstoff zweckmässig in einen 75 mm langen aus einem 15 mm weiten Glasrohr hergestellten Trichter, den man sammt feuchtem Inhalt in den

Fig. 94.



Verbrennungskolben bringen kann. Die zu verwendende Vorrichtung ist entweder die von Ledebur[1]) oder die von Classen, welch' letztere jedoch wegen der grossen leeren Räume in den Cylindern *a* und *b* (Fig. 94) nachträglich ein viel länger andauerndes Durchleiten von Luft erforderlich macht und somit zu Fehlern Anlass geben kann. Das Verfahren wird unter Anwendung der Classen'schen Einrichtung wie folgt ausgeführt:

In das Kölbchen *K*, welches während der Operation bei *g* mit einem Glasstab verschlossen ist, bringt man die Kohle sammt Asbestfilter, übergiesst mit etwa 40 ccm concentrirter Schwefelsäure und fügt, nach dem

[1]) Post, chem.-techn. Analyse, S. 216.

Erkalten, 8 g krystallisirte Chromsäure hinzu. Die Kohlensäure passirt zuerst den aufwärts gerichteten kleinen Kühler *k* (welcher zur Condensation des Wasserdampfes dient), dann den mit concentrirter Schwefelsäure getränkte Bimsteinstücke enthaltenden Cylinder *a* und die Chlorcalciumflasche *b*; *c* und *d* sind die zur Aufnahme der Kohlensäure bestimmten Natronkalkröhren, *e* ein mit Natronkalk, resp. Chlorcalcium gefülltes Schutzrohr.

Man erhitzt das Kölbchen *K*, bis eine starke Gasentwicklung eintritt, und steigert nach und nach die Temperatur derart, dass in dem Kühler *k* weisse Dämpfe sichtbar werden. Das Erhitzen wird so lange fortgesetzt, als noch eine Gasentwicklung wahrnehmbar ist; dann nimmt man die Lampe fort, verbindet *f* mit einem Aspirator, saugt ein wenig an und ersetzt den Glasstopfen bei *g* durch ein Kalirohr, nachdem man vorher die rechtwinklig gebogene Glasröhre in die Flüssigkeit heruntergedrückt hat. Das Durchsaugen von Luft wird eine Zeit lang fortgesetzt und schliesslich werden die Röhren *c* und *d* zurückgewogen.

2. *Graphit.* 5 g Eisen werden in verdünnter Salzsäure im Becherglase auf dem Drahtnetz gelöst, wobei man die Temperatur bis zum Sieden steigert. Nach beendeter Lösung wird der Rückstand durch ein Asbestfilter filtrirt. Man wäscht mit heissem Wasser, bis das Filtrat mit Silberlösung nicht mehr opalisirt, dann mit verdünnter Kalilauge 4—5 mal (bis das Filtrat völlig farblos ist), hierauf mit Alkohol, bis die Kalilauge verdrängt ist (Prüfung auf Platinblech) und schliesslich einige Mal mit Aether. Letzterer wird mit Wasser verdrängt und der Kohlenstoff im Ullgren-Classen'schen Apparate bestimmt, oder man verjagt den Aether durch Trocknen und verbrennt im Sauerstoffstrome.

3. *Gebundener Kohlenstoff.* Der Unterschied zwischen dem Gehalt an Gesammtkohlenstoff und dem an Graphit giebt den gebundenen Kohlenstoff; auf diese Weise pflegt man ihn im Roheisen stets zu bestimmen. Für schmiedbare Eisensorten, wohl auch für Weisseisen (also für jedes graphitarme Eisen) besteht noch ein anderes, rein empirisches aber bewährtes Verfahren, die Eggertz'sche colorimetrische Kohlenstoffprobe. Sie beruht auf der Erscheinung, dass beim Auflösen von Eisen in Salpetersäure der gebundene Kohlenstoff sich mit löst und die Flüssigkeit, je nach seiner Menge, mehr oder weniger dunkelbraun färbt. Die Farbe wird durch Eisenchlorid verändert; die Salpetersäure muss daher chlorfrei sein. Die Farbe des Eisennitrats macht man durch Verdünnen auf mindestens 8 ccm unschädlich. Von den im Eisen häufiger auftretenden Stoffen sind Phosphor, Schwefel und Kupfer ohne jeden Einfluss auf die Farbe; Silicium und Wolfram geben unlösliche Säuren, die, wie auch etwa vorhandener Graphit abfiltrirt werden. Schwache Färbungen, wie sie zuweilen von Mangan, Vanadin und Nickel erzeugt werden könnten, ver-

schwinden beim Verdünnen auf 8 ccm. Nur Chrom und Kobalt geben so intensive Färbungen, dass bis auf 40 ccm verdünnt werden muss, um sie unschädlich zu machen; sie sind aber fast nie in so grosser Menge zugegen, dass man ihren Einfluss zu fürchten hätte.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs erfolgt nun derart, dass man die Farbe der Lösung des zu probirenden Eisens durch Verdünnen in Uebereinstimmung bringt mit der einer auf ganz gleiche Weise und zu gleicher Zeit hergestellten Lösung von Normalstahl mit bekanntem Kohlenstoffgehalt. Die gelösten Kohlenstoffmengen stehen dann im umgekehrten Verhältniss zu dem Volumen der Flüssigkeiten.

Das zweckmässigste Verfahren ist nach Eggertz's neuesten Untersuchungen[1]) folgendes: 0,1 g Normalstahl mit 0,8 Proc. Kohlenstoff und 0,1 g des zu untersuchenden Eisens (bei weissem Roheisen nur 0,05 g) werden je in einem Probirröhrchen von 15 mm Weite und 120 mm Länge nach und nach mit wenig Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. übergossen, bis das Aufschäumen vorüber ist. Dann setzt man den Rest der Säure zu; die erforderliche Menge beträgt für 0,25 Proc. Kohlenstoff 2,5 ccm, für 0,3 Proc. 3 ccm, für 0,5 Proc. 3,5 ccm und für 0,8 Proc. 4 ccm, für weisses Roheisen aber 7 ccm. Etwas zu viel Säure schadet nicht, wohl aber zu wenig, weil damit die Lösung zu dunkel ausfällt. Ist der Kohlenstoffgehalt ganz unbekannt, so beginnt man mit 2,5 ccm Salpetersäure und setzt mehr zu, sobald man aus der Farbe der Lösung und aus der Menge der abgeschiedenen Kohlesubstanz erkennt, dass mehr erforderlich ist. Die bedeckten Probirröhrchen bringt man nun in ein kleines mit durchlöchertem Deckel versehenes Wasserbad, das im Sieden erhalten wird. Nach $^3/_4$ Stunden ist die Lösung beendet, was am Aufhören jeder Gasentwickelung erkannt wird. Häufig bemerkt man an der Glaswand einen rothgelben sublimatähnlichen Beschlag von basischem Eisennitrat, den man durch Schütteln ablöst. Macht er die Flüssigkeit unklar, so muss man ihn durch Filtriren abscheiden. Früher löste man bei 80°, wobei der Beschlag nicht entsteht; die Lösung dauert dann aber $1^1/_2$ bis 2 Stunden. Nach erfolgter Lösung setzt man die Röhren in ein mit kaltem Wasser gefülltes und durch eine Pappkappe vor Tageslicht (welches die Lösungen rasch bleicht) geschütztes Becherglas zum Abkühlen und giesst sie dann in 15 mm weite und in 0,05 ccm getheilte, 30 ccm fassende Messröhren aus. Die Normallösung wird (einschliesslich des Spülwassers) soweit verdünnt, dass auf je 0,1 Proc. Kohlenstoff 1 ccm Flüssigkeit kommt. Die Probelösung erhält so lange Wasserzusatz, bis Farbengleichheit hergestellt ist. Die Mischung muss sorgsam nach jedesmaligem Zusatz von Wasser erfolgen. Die Farbenvergleichung, die wichtigste Ope-

[1]) St. u. E. **1882**, 444 nach Jern. Kont. Ann. **1881**, 5.

ration, ist am leichtesten bei Ausschluss jeder seitlichen Beleuchtung auszuführen; zu diesem Zweck setzt man die Röhren in eine kleine, nur hinten und vorn offene, an der dem Licht zugewandten Seite 26 mm, an der entgegengesetzten 120 mm weite und innen schwarz gestrichene Holzkiste, die in der oberen Wand 2 Bohrungen für die Gläser hat.

Auf diese Weise würde man den Kohlenstoff nur von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}$ Proc. bestimmen können, was heute nicht mehr genügt; für schärfere Bestimmungen benutzt man desshalb entweder mehrere Normaleisensorten mit verschiedenem Kohlenstoffgehalt oder man verdünnt die angegebene Normallösung auf $^1/_2$, $^1/_5$, $^1/_{10}$ und $^1/_{20}$ normal. Ersteres Verfahren ist vorzuziehen. — Lösungen von weissem Roheisen werden durch Ausscheidung einer humusartigen Substanz bald unklar; die Ablesung muss desshalb rasch erfolgen. In gehärtetem Stahl kann der Kohlenstoffgehalt nicht nach der Eggertz'schen Probe bestimmt werden, da die Härtungskohle hellere Lösungen ergiebt als die Cementkohle; durch Erhitzen bis zur Braunwärme wandelt sich aber erstere in letztere um und die Ergebnisse der Probe sind dann richtig.

Britton ändert Eggertz' Probe dahin ab, dass er eine grosse Anzahl Normallösungen (15 für 0,02—0,30 Proc. Kohlenstoffgehalt) herstellte und nun die immer auf dasselbe Volumen verdünnte Probelösung mit diesen verglich. Da Eisenlösungen nicht haltbar sind, so verwendete er solche von gebranntem Zucker in Alkohol bezw. von gebranntem Kaffee; aber auch diese verändern sich mit der Zeit. Eggertz stellt jetzt durchaus haltbare Normallösungen aus Metallsalzen her. Neutrales Eisenchlorid löst man in Wasser mit 1,5 Proc. Salzsäure von 1,15 spec. Gew. versetzt, neutrales Kobalt- und Kupferchlorid in solchem mit 0,5 Proc. Salzsäure zu Flüssigkeiten, die 0,01 g Metall im ccm enthalten. Nimmt man von ihnen 8 ccm Eisenchlorid, 6 ccm Kobaltchlorid, 3 ccm Kupferchlorid und 5 ccm Wasser mit 0,5 Proc. Salzsäure, so erhält man eine Lösung von vollkommen derselben Farbe, wie die eines kohlehaltigen Eisens in verdünnter Salpetersäure, die 0,1 Proc. Kohlenstoffgehalt pro ccm entspricht. Diese Lösung kann man mit 0,5 Proc. Salzsäure haltendem Wasser weiter verdünnen, zu welcher Normalfarbe man will; der Wasserzusatz ist nahezu proportional dem Kohlenstoffgehalte.

Mangan. Die oben für die Manganbestimmung in Erzen angegebenen Methoden sind sämmtlich auch auf Eisen anwendbar, ja, z. Th. waren sie ursprünglich nur für dieses bestimmt und sind erst nachträglich durch entsprechende Abänderung für Erze brauchbar gemacht worden. Es kann desshalb hier lediglich auf den betr. Abschnitt verwiesen werden.

Der Mangangehalt des Roheisens beträgt häufig, z. B. in Giessereieisen, weniger als 1 Proc., öfter, z. B. in Puddel-, Thomas- und Bessemerroheisen 2—4 Proc., in Spiegeleisen 5—20 Proc., in Ferromangan selbst

bis 90 Proc. Hierauf muss man bei der Einwage Rücksicht nehmen. Die Manganmengen sind fast immer so gross, dass man mit 1 g Substanz genug hat; von sehr manganreichen Sorten wird man nur $^1/_2$ g in Arbeit nehmen. Vom schmiedbaren Eisen enthalten die Flusseisensorten immer mindestens einige Zehntelprocente, auch bis nahe 1 Proc., so dass 1 g ebenfalls als ausreichend zu erachten ist. Nur Schweisseisen ist so manganarm, dass man mehrere Gramm (2—3) einwiegen wird.

Das Eisen bringt man mit Salzsäure in Lösung; ist der Rückstand irgend erheblich, wie z. B. bei grauem Roheisen, so wird man ihn aufschliessen; bei weissem Roh- und schmiedbarem Eisen ist es nicht erforderlich. Immer aber muss man, sofern man eine Gewichtsanalyse ausführt, die lösliche Kieselsäure durch Eindampfen zur Trockne abscheiden. Bezüglich des weiteren Verfahrens bei der Gewichtsanalyse kann lediglich auf das oben bei der Erzuntersuchung Gesagte verwiesen werden.

Was die Maassanalyse anlangt, so bedient man sich zweckmässig ebenfalls der Volhard-Wolf'schen Methode und nimmt

bei Roh- und schmiedbarem Eisen 1 g,

bei hochmanganhaltigem Spiegeleisen und Ferromangan 0,5 g,

bei mehr als 50 proc. Ferromangan nur 0,3 g in Arbeit.

Wir bringen die Probe in eine mit Uhrglas bedeckte Porzellanschale oder in einen kleinen (75 mm Bodendurchmesser) hohen Erlenmeyerkolben, geben 15 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,20 hinzu, lösen, zuletzt unter Erhitzen, und dampfen scharf zur Trockne. Die trockene Masse nehmen wir in 20 ccm Salzsäure auf, versetzen mit 3 g Kaliumchlorat, überzeugen uns von der Abwesenheit von Eisenchlorür, erwärmen bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs, verdünnen, filtriren in einen 1 Liter-Erlenmeyerkolben, waschen mit salzsäurehaltigem Wasser aus, fällen mit Zinkoxyd und verfahren nun genau so, wie es oben beschrieben ist.

Phosphor. Bei der Bestimmung des Phosphors im Eisen wird nach denselben Grundsätzen verfahren, wie bei der Bestimmung der Phosphorsäure in den Erzen; man hat aber seine Aufmerksamkeit noch auf folgende beiden Punkte zu richten: 1. dass das Silicium in Form von Kieselsäure abgeschieden und 2. dass der Phosphor auch vollständig zu Phosphorsäure oxydirt werde.

a) Roheisen. Die einzuwägende Menge richtet sich nach dem Phosphorgehalt und beträgt zweckmässig bei Thomasroheisen 0,5 g, bei Giesserei- und Puddelroheisen 1—2 g, bei Bessemerroheisen 5 g.

Glühmethode. Man löst die Einwage in 25 bezw. 50 oder 80 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, zuletzt unter Erhitzen in einem Erlenmeyerkolben oder in einer mit einem Uhrglas bedeckten Porzellanschale bezw. Kasserole, dampft zur Trockne und zersetzt das Nitrat durch Er-

hitzen auf dem Drahtnetz oder über der freien Flamme, wodurch nicht nur die Kieselsäure unlöslich, sondern auch aller Phosphor in Phosphorsäure übergeführt wird. Nach dem Erkalten löst man in 10—20 ccm concentrirter Salzsäure unter Erwärmen auf, dampft zur Syrupconsistenz ein, setzt 10 ccm Salpetersäure und nach einigen Minuten heisses Wasser hinzu, filtrirt, wäscht mit salpetersäurehaltigem Wasser aus, neutralisirt mit Ammoniak, fügt 25 ccm Ammonnitratlösung (bestehend aus 1100 g Ammonnitrat, 300 g Ammoniak vom spec. Gew. 0,91 und 1000 g Wasser) hinzu, erhitzt die etwa 100 ccm ausmachende Flüssigkeit zum Kochen und fällt mit 25 ccm Molybdänlösung. Man erhält die Lösung etwa 15 Minuten auf 80—90°, setzt 150 ccm ammoniakalisches heisses Waschwasser ($2^1/_2$ Proc.) zu, lässt 15 Minuten abklären, hebert die klare Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest ab, bringt diesen und den Niederschlag auf's Filter, wäscht einmal mit verdünnter Salpetersäure (1 : 1) aus, löst den Niederschlag mit 10 ccm 50 proc. Citratlösung (s. o. S. 841), wäscht mit ammoniakalischem Wasser nach und fällt mit 2 ccm Magnesiamischung, wie bei der Erzanalyse angegeben ist. Sollte die Lösung von reducirter Molybdänsäure grün gefärbt sein, so wird diese durch einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd wieder oxydirt.

Oxydationsmethode[1]) nach v. Reis. Anstatt durch Glühen kann die vollständige Oxydation des Phosphors auch mit Kaliumpermanganat erfolgen. Man löst wie oben angegeben, in Salpetersäure, setzt 25 ccm Kaliumpermanganatlösung (10 g in 1 Liter) und soviel Chlorammoniumlösung, dass 8—10 g Salz darin enthalten sind, zu, behufs Lösung des ausfallenden Mangansuperoxyds, kocht, bis die Flüssigkeit klar ist, dampft zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf und verfährt nun weiter, wie bei der Glühmethode angegeben ist.

b) Flusseisen, Schweisseisen, Stahl. Da der Siliciumgehalt dieser Eisensorten (etwa mit Ausnahme des Werkzeugstahls und mancher Bessemermetalle) sehr gering ist, so kann man das Abscheiden der kleinen Menge Kieselsäure, also auch das Abdampfen zur Trockne unterlassen. Die Eisenlösung wird vielmehr nach dem Behandeln mit Kaliumpermanganat und Chlorammonium sofort mit Molybdänsäure versetzt und die Lösung des Niederschlags auf dem Filter mit 15 ccm der verdünnteren (10 proc.) Citratlösung vorgenommen. Das weitere Verfahren ist dasselbe, wie oben beschrieben.

Schwefel. Dieses Element findet sich in den Eisensorten stets in so geringer Menge (bezeichnet im Schweisseisen ein Gehalt von 0,04 Proc. doch schon die Grenze der Brauchbarkeit), dass an die zu seiner Bestimmung in Anwendung stehenden Methoden besonders hohe Anforderungen

[1]) St. u. E. **1887**, 401; **1888**, 827.

bezüglich der Genauigkeit gestellt werden müssen. Die Eggertz'sche Schwefelprobe, welche auf der Färbung von Silberblechen durch den beim Lösen des Eisens sich entwickelnden Schwefelwasserstoff beruht, ist zwar nie als eine vollkommen ausreichende Methode angesehen, aber doch viel verwandt worden, wenigstens als Vorprobe für genaue Untersuchungen und zur Betriebscontrole; neue Untersuchungen von Möller[1]) haben aber dargethan, dass sie auch hierfür werthlos ist.

Die beiden nachstehenden Methoden von Wiborgh und von Johnston und Landolt sind heute wohl die verbreitetsten; sie geben aber nicht ganz genaue Resultate, wenn man den im Rückstand bleibenden Schwefel unberücksichtigt lässt. Bei Wiborgh's Methode ist dies auch, der kleinen Einwage wegen, nicht anders möglich.

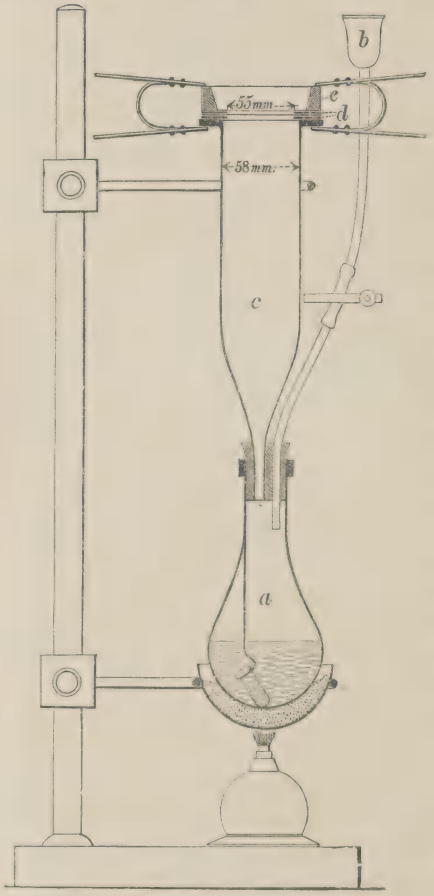
a) Wiborgh's colorimetrische Schwefelprobe[2]). Diese soll denselben Zwecken dienen wie die Eggertz'sche Methode und beruht auch auf denselben Grundlagen; sie führt aber zu richtigeren Ergebnissen, weil sämmtliches Eisen in Lösung geht. Das beim Lösen des Metalls in Salzsäure oder Schwefelsäure entwickelte Gas (Wasserstoff mit Schwefelwasserstoff u. s. w.) muss Zeugläppchen durchdringen, die mit einem Metallsalz getränkt sind, welches erstere nach der Umwandlung in Sulfid intensiv färbt. Kreisrunde Stückchen (80 mm Durchmesser) von weissem, feinem und dichtem Baumwollenzeug werden in einer Lösung von 5 g Cadmiumacetat in 100 ccm Wasser eingeweicht und dann auf einem reinen Leinentuch an der Luft getrocknet. Dieses Salz zersetzt sich äusserst leicht, giebt sehr gleichmässige Farbentöne (entstehen Flecken, so ist die Probe zu wiederholen) und lässt auch keine Zersetzung des Sulfids durch die freiwerdende schwache Säure befürchten. Ein Durchdringen von unzersetztem Schwefelwasserstoff ist nicht anzunehmen, da bei geringeren Mengen nur die eine Seite des Zeugs gefärbt wird und selbst bei grossen Schwefelgehalten von Doppellappen der zweite stets rein weiss bleibt.

Der Apparat Wiborgh's (Fig. 95) besteht aus einem weithalsigen Kölbchen *a* mit doppelt durchbohrtem Stopfen, in dem einerseits ein Hahntrichter *b*, andererseits ein nach oben hin auf 58 mm erweiterter Cylinder *c* steckt, auf dessen oberer Mündung zwischen Gummi (*d*) und Holzringen (*e*) das Zeugläppchen festgeklemmt wird. Der lichte Durchmesser der ersteren ist 55 mm. In das zur Hälfte mit destillirtem Wasser gefüllte Kölbchen bringt man in einem Wägeröhrchen das Eisen, setzt den Stopfen auf und lässt nun durch den Trichter je nach Bedarf Säure einfliessen. Vor, während und nach der Auflösung wird das Wasser bezw. die Lösung in gelindem Kochen erhalten, Anfangs um die Luft aus dem Kölbchen zu

[1]) St. u. E. **1886**, 581.
[2]) St. u. E. **1886**, 230.

entfernen und zuletzt, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben. Ist dies geschehen, so ist auch die Probe beendet und man hat nur noch nöthig, die Farbe des Zeugläppchens mit einer vorräthigen Farbenscala zu vergleichen. Die erforderliche Gleichmässigkeit in der Färbung wird nur erreicht, wenn das ausgezogene untere Ende von *c* genau in der Mittelachse des weiten Theiles liegt.

Fig. 95.

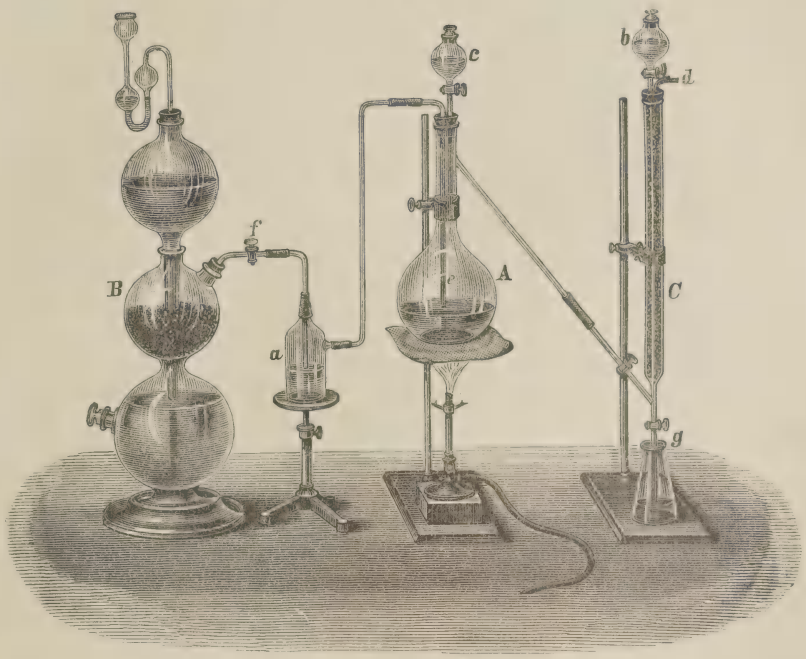


Die Farbenscala stellt man sich her durch Lösen verschiedener Gewichtsmengen eines und desselben Eisens, das auf anderem Wege genau auf seinen Schwefelgehalt untersucht ist. Die Farbenunterschiede sind am schärfsten beim Verflüchtigen geringer Schwefelmengen, weniger deutlich bei grösseren. Man kann aber nach der Methode Schwefelgehalte von 0,0025—2 Proc. bestimmen, wenn man entsprechend mehr oder weniger einwiegt, z. B. 0,8 g im ersteren, 0,02 g im letzteren Falle. Wiborgh hat 7 Farbenstufen aufgestellt, die man erhält, wenn man von einem Eisen mit 0,50 Proc. Schwefel 40, 80, 175, 267, 400, 629 oder 800 mg in Behandlung nimmt. Dieselben Färbungen erhält man mit 100 mg Eisen von 0,02, 0,04, 0,08, 0,12, 0,20, 0,28 und 0,40 Schwefel.

b) Methode von Johnston und Landolt. 5 g feingepulvertes Eisen werden in den ungefähr $^1/_2$ l fassenden Kolben *A* gebracht und mit so viel Wasser übergossen, dass das zum Einleiten von Kohlensäure bestimmte Glasrohr in dasselbe eintaucht. Man prüft zunächst, ob der Apparat dicht ist, indem man Hahn *f* öffnet und den im Ansatzstücke des Rohrs *C* befindlichen Hahn schliesst. Nun lässt man aus *b*, während der Hahn bei *g* geschlossen ist, langsam Bromsalzsäure über die in *C* enthaltenen Glasperlen fliessen, so dass letztere ganz durchtränkt werden, und dann aus dem Trichter *c* nach und nach 5—10 ccm starke Salzsäure in

den Kolben eintreten. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wird von der Bromsalzsäure zu Schwefelsäure oxydirt. Man lässt zeitweise — namentlich wenn die Bromlösung entfärbt wird — die im unteren Theil des Glasrohres *C* angesammelte Flüssigkeit in den unterstehenden Becherkolben abfliessen und neue Bromlösung oben hinzutreten. Hat die Gasentwicklung im Kolben *A* nachgelassen, so lässt man von Neuem Salzsäure hinzu und erwärmt schliesslich den Kolben unter gleichzeitigem Hindurchleiten von Kohlensäure, welche in Flasche *a* mittelst Quecksilber-

Fig. 96.



chloridlösung von Schwefelwasserstoff befreit wird. Man erwärmt nach und nach bis zum Sieden, lässt schliesslich die ganze Bromlösung aus *C* in den Becherkolben fliessen, wäscht die Glasperlen mit Wasser nach und verdampft die erhaltene gesammte Flüssigkeit in einer Porzellanschale. Nach der Verjagung des Broms und der Salzsäure wird mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt und das Filtrat mit Chlorbarium gefällt.

Man kann die Glasröhre *C* auch durch eine gewöhnliche Bürette mit seitlichem Zuflussrohr oder im Nothfall auch durch einen Will-Varrentrapp'schen Stickstoffbestimmungsapparat ersetzen. Der Stopfen, in welchem Trichter *b* sitzt, soll von Kork, nicht von Gummi sein. Er trägt zwei

Durchbohrungen, von denen die zweite ein langes, gebogenes Glasrohr enthält, um die Bromdämpfe in den Schornstein oder in ein mit Salzsäure gefülltes Gefäss, in welches die Röhre eben eintaucht, zu leiten.

Der Ersatz der Röhre *C* mit Glasperlen durch U- oder Kugelrohre ist nicht zu empfehlen, weil in ihnen der Schwefelwasserstoff mit den Bromdämpfen sich nach der Gleichung $H_2S + Br = 2HBr + S$ zersetzt und der dabei ausgeschiedene Schwefel sich an den Glaswänden niederschlägt, von denen er nicht vollständig wiederzugewinnen ist; der Schwefelwasserstoff muss vielmehr sofort in die oxydirende Flüssigkeit eintreten, wie in dem abgebildeten Apparat.

Die lästige Bromsalzsäure kann sehr gut auch durch Wasserstoffsuperoxyd, das mit Salzsäure haltbar gemacht ist, ersetzt werden.

Bei sehr genauen Bestimmungen ist der im Rückstand verbleibende Schwefel zu berücksichtigen. Man filtrirt zu diesem Zwecke die im Lösungskolben befindliche Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus, trocknet und schliesst ihn durch Schmelzen mit Salpeter und Soda oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure (s. unten bei c) auf. Die Lösung der Schmelze vereinigt man mit der Bromsalzsäure, verdampft zur Trockene behufs Abscheidung der Kieselsäure, nimmt mit Wasser und wenig Salzsäure auf, filtrirt, wäscht aus und fällt im Filtrat mit Chlorbarium.

c) Kupferchlorid-Methode nach Meinecke[1]): 5 g Eisen und etwa 50 g Kupferammoniumchlorid werden mit 250 ccm heissem Wasser übergossen, 15 Minuten erwärmt und wiederholt umgeschüttelt, mit 10 ccm Salzsäure versetzt und nahe auf Siedehitze gehalten, bis das ausgeschiedene Kupfer wieder aufgelöst ist. Nun wird sofort auf ein Asbestfilter filtrirt und mit salzsäurehaltigem heissen Wasser ausgewaschen. Man bringt jetzt das Filter nebst Rückstand in eine Schale, spült den Trichter mit möglichst wenig Wasser nach, setzt eine Messerspitze Kaliumchlorat, 5 ccm Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 und 10 ccm Salzsäure, spec. Gew. 1,19 hinzu und dampft zur Trockene. Nach dem Aufnehmen mit Salzsäure filtrirt man, wäscht mit heissem Wasser aus und fällt im Filtrat mit Chlorbarium. Dieses Filtrat ist fast frei von Eisen, wenn man es mit grauem Roheisen oder schmiedbarem Material zu thun hat. Weisses und besonders Thomasroheisen giebt aber eine eisenhaltige Lösung, aus welcher das Bariumsulfat ebenfalls eisenhaltig ausfällt. Die Ursache ist das im Rückstand gebliebene Phosphoreisen. Man muss dann nach dem ersten Abdampfen und Abfiltriren der Kieselsäure mit dem Chlorbarium abermals zur Trockene dampfen und kann erst nach dem Wiederlösen des Rückstandes und Abklären der Flüssigkeit filtriren.

---

[1]) Z. angew. Ch. **1888**, 376.

Kupfer. Man fällt dasselbe aus der sauren Eisenchlorürlösung mit Schwefelwasserstoff und wägt als metallisches Kupfer. Hat man auch eine Schwefelbestimmung auszuführen und wählt die Methode b, so hat man in der dabei erhaltenen Lösung schon die geeignete Chlorürlösung und kann nach dem Abfiltriren des Kohlenstoffs sofort mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff beginnen.

Arsen. Obwohl dasselbe bis heute selten bestimmt wird, verdient es doch beachtet zu werden, da es im Thomasmetall zuweilen in grösserer Menge auftritt als Phosphor. Man wählt zweckmässig die Destillationsmethode und benutzt den Kolben für die Schwefelbestimmung b. In diesen bringt man 10 g Eisen, setzt 50 ccm Wasser und allmählich 80 ccm concentrirte Salzsäure hinzu. Die Gase leitet man in ein Becherglas, welches mit 50 ccm phosphorsäurefreiem Wasserstoffsuperoxyd und 50 ccm Ammoniak beschickt ist. Dann destillirt man allmählich $^3/_4$ der Flüssigkeit über unter fortwährendem Kühlhalten der Vorlage. Nach erfolgter Concentration des Destillats wird mit Magnesiamischung gefällt. Der Niederschlag braucht 24—48 Stunden zum Absitzen. Die Wägung erfolgt als pyroarsensaure Magnesia.

Kobalt und Nickel. Fällt man das Mangan als Sulfür, so enthält der Niederschlag auch diese beiden Metalle. Die Trennung erfolgt, wie oben bei der Erzanalyse beschrieben wurde.

Eisenlegirungen.

Von

Alfred Ziegler in Pilsen.

Es sollen im Nachfolgenden, wie der Titel des Werkes sagt, wirklich brauchbare, schnell und für den technischen Betrieb mit genügender Genauigkeit ausführbare Untersuchungsmethoden der Eisenlegirungen und der entsprechenden Stahlsorten gegeben werden. Da es sich nun gerade bei der Eisenanalyse oft um hundertstel, ja tausendstel Procente der zu bestimmenden Substanz handelt, so dürften die hier angegebenen und nach langjähriger Erfahrung wohlerprobten Methoden unter Umständen auch theoretischen Ansprüchen genügen. Wie wohl schon aus dem allgemeinen Theil der Eisenanalyse zu ersehen, handelt es sich hierbei hauptsächlich um Bestimmung wesentlicher Bestandtheile, welche die Eigenschaften eines Stahles bedingen und demnach auch im Rohmateriale genau bekannt sein müssen.

So sind die wesentlichen Bestandtheile der zu behandelnden Legirungen: Kohlenstoff (gebunden oder als Graphit, oder beide Arten nebeneinander vorkommend), Mangan, Silicium, Phosphor, Schwefel, Kupfer bezw. noch Aluminium, Chrom, Wolfram und Titan.

Nachfolgende Vergleichungstafel enthält Beispiele des Gehaltes der zu besprechenden Legirungen; jedoch sind die Zahlen nicht als mögliche Grenzwerthe aufzufassen.

No. I.	Kohlenstoff %	Mangan %	Silicium %	Phosphor %	Schwefel %
Ferromangan . . .	3·3—5·9	48·5—90	0·2—4	0·3—0·5	0·016—0·03
Manganstahl	3·6	12·4	0·7	—	—
Ferromangansilicium .	—	19—20	11·8—12·3	0·09—0·11	0·05—0·11
Ferrosilicium . . .	1·9	0·45—3·87	9·92—16·7	0·06—0·14	0·08—0·11
Ferroaluminium . . .	0·55—2·2	0·5—0·7	0·84—2·2	—	—
Metall. Aluminium . .	—	—	0·96	—	—
Ferrochrom	—	4·45	0·07—1·55	0·07	—
Chromstahl	—	—	—	—	—
Ferrowolfram . . .	—	0·24	1·48	—	—
Metall. Wolfram . .	—	—	—	—	—
Wolframstahl . . .	—	—	—	—	—
Ferrotitan.	—	—	1·06	—	—

Gewöhnlich werden die Roheisensorten, wie Bessemerroheisen, Spiegeleisen, Weisseisen, Alteisen u. s. w. und die Eisenlegirungen, wie Ferromangan, Ferromangansilicium, Ferrosilicium, Ferroaluminium, Ferrochrom, Ferrowolfram und Ferrotitan nach garantirtem Gehalte verkauft, und bietet so die „Garantie" einen gewissen Anhalt für die Analytiker. Jedoch ist es in allen Fällen zu empfehlen, Doppelbestimmungen zu machen, da etwa während der Analyse vorkommende Unregelmässigkeiten (Verunreinigungen) sich sonst jeder Controle entziehen. Ferner kann nicht dringend genug darauf hingewiesen werden, dass eine genaue Durchschnittsprobenahme zur unerlässlichen Regel werde. Manche Fabrikanten meinen sehr mit Unrecht, die Analyse einer oft nur wenige Gramme betragenden Probe könne ihnen etwas nützen.

Die Wichtigkeit der Analyse der Eisenlegirungen ist nach Durchsicht folgender Beispiele der Einwirkung fremder Beimengungen auf die Eigenschaften der Gebrauchseisensorten leicht zu ermessen. So ist das chemisch reine Eisen practisch unverwerthbar und wird auch nur zu wissenschaftlichen Zwecken hin und wieder hergestellt.

Das, was wir im gewöhnlichen Leben Eisen, bezw. Stahl nennen, ist also an und für sich schon eine Legirung verschiedener Metalle mit Eisen, theilweise in Verbindung mit Kohlenstoff, welch letzterer ja ähnlich wie gewisse Metallzusätze die Härte des Eisens bedingt und geradezu ein Hauptunterscheidungsmerkmal der Eisensorten ist.

Besagte Beimengungen wirken in verschiedenen Eisensorten verschieden.

Wolfram macht im Allgemeinen Eisen sehr hart und fest (Werkzeug- und Diamantstahl) und erzeugt feinen, gleichmässig graulichen Bruch.

Kupfer %	Kobalt u. Nickel %	Aluminium %	Chrom %	Wolfram %	Titan %
0·09	0·07	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
—	—	6·8—10	—	—	—
—	—	98·14	—	—	—
—	—	—	29—49	—	—
—	—	—	2—4	—	—
—	—	—	—	40·66	—
—	—	—	—	75—91	—
—	—	—	—	9	—
—	—	—	—	—	30

Zinn, Wolfram, Titan und Chrom machen härter, vermindern jedoch die Schweissbarkeit beim Schmiedeeisen und verdrängen im Roheisen den Kohlenstoff.

Zinn legirt sich leicht mit Eisen (Weissblechfabrikation).

Arsen und Antimon vermindern die Festigkeit und machen rothbrüchig; härten etwas.

Aluminium und Magnesium erhöhen die Festigkeit und Gussfähigkeit.

Calcium soll die Festigkeit vermindern und macht „hadrig" (unschweissbar).

Kupfer vermindert im Allgemeinen die Schweissbarkeit; kann bei Gehalt von 0,5 Proc. Rothbruch bewirken, macht aber das graue Eisen härter und in Säuren schwerer löslich.

Mangan, leichtflüssige Schlacke bildend, wirkt der Reduction fremder Stoffe entgegen und macht das Eisen dichter und fester. Ferner begünstigt dieses Element die Aufnahme von Kohlenstoff bis über 5 Proc. in nur gebundenem Zustande und ermöglicht so die Bildung des 4—20 Proc. Mangan enthaltenden, schön krystallinischen Spiegeleisens. Mangan macht Stahl dünnflüssiger und ertheilt bei geringerem Kohlenstoffgehalte dem Roheisen strahliges Gefüge (Weissstrahleisen = Weissstrahl). Manganhaltiges Roheisen, was sich nicht zur Giesserei eignet, ist höchst werthvoll für die Stahlfabrikation (Martinstahl).

Silicium wirkt kohlenstoffausscheidend und Gas austreibend, macht Eisen härter, aber weniger fest und leicht erstarrend (dickflüssig). Enthält Schmiedeeisen 0,4 Proc. Silicium, so ist es unverwendbar als solches (faulbrüchig).

Phosphor vermindert Elasticität und Festigkeit, steigert die Härte, macht dünnflüssig (Kunst- und Geschirrguss), aber spröde (kaltbrüchig). Kohlenstoffarmes Schmiedeeisen darf bis zu 0,75 Proc., kohlenstoffreiches noch nicht 0,5 Proc., Stahl nicht mehr wie 0,06—0,1 Proc. Phosphor enthalten. Schon 2—3 tausendstel Proc. verringern den Widerstand des Stahles gegen Schlag.

Schwefel vermindert den Kohlenstoffgehalt des Eisens und wirkt auf chemische Bindung des übrigbleibenden Kohlenstoffes. Er macht Roheisen dickflüssig, somit unbrauchbar für scharfkantige Güsse und vermindert die Festigkeit.

Schmiedbares Eisen verliert durch Schwefelgehalt ebenfalls seine Festigkeit und wird rothbrüchig. 0,01 Proc. Schwefel übt einen wesentlichen Einfluss zum Nachtheil des Schmiedeeisens aus; 0,04 Proc. machen Schmiedeeisen und Stahl unbrauchbar.

Eine Eisenlegirung aus 500 Theilen Stahl, mit einem Theil Silber legirt, soll sich besonders zu chirurgischen Instrumenten eignen.

Bei dem in neuerer Zeit mehr als je an Boden gewinnenden Martinstahlverfahren sind die Eisenlegirungen als corrigirende Zusätze ebenso wichtig als beim Tiegelschmelzprocesse.

Ehe wir nun weiterschreiten, sei eine allgemeine Reactionstabelle vor Augen geführt, welche zeigt, von welchen Reagentien die erwähnten Metallgemische in einer der Analyse förderlichen Weise zersetzt werden. (Siehe S. 870 u. 871.)

Anmerkungen zur Reactionstafel.

Die Tabelle giebt im Wesentlichen nur die für die Analyse zweckdienlichen Daten der Lösung oder Zersetzung an die Hand.

Unter Lösen ist eben ein Lösen bis auf die in dem entsprechenden Lösungsmittel unlöslichen Bestandtheile, wie Kohlenstoff oder Kieselsäure zu verstehen. Der verschiedene Gehalt der betreffenden Legirungen bedingte oft allgemeine Ausdrücke.

Wo nicht ausdrücklich bemerkt, ist im ganzen Abschnitte unter:

verdünnter Schwefelsäure ein Gemisch von 1 Volumen concentrirter Säure und 3 Volumen Wasser,

unter verdünnter Salpetersäure ein Gemisch von 225 Volumen Säure von 1,4 spec. Gew. und 275 Volumen Wasser, also Salpetersäure von 1,2 spec. Gew.,

unter verdünnter Salzsäure eine Mischung von 1 Volumen concentrirter Säure mit 3 Volumen Wasser,

unter Königswasser eine Mischung von 4 Volumen Wasser mit 1 Volumen concentrirter Salpetersäure und 3 Volumen concentrirter Salzsäure,

unter Kupferammonchlorid eine Lösung von 300 g des Salzes in einem Liter Wasser verstanden.

Die speciellen Angaben über die Analyse u. s. w. der behandelten Legirungen folgen in derselben Reihenfolge wie in der Reactionstafel.

Wir sehen aus der eben gegebenen Tafel, dass entweder reine Lösung oder durch vorherige Schmelzung vermittelte Lösung (was ja immer die erste Arbeit der Analyse ist) erzielt werden kann. Bei manchen der zu untersuchenden Stoffe stehen beide Einleitungswege offen.

Halten wir nun fest, dass die technische analytische Untersuchung als Ziel die höchste, in einer gewissen, oft gegebenen Zeit zu erreichende Genauigkeit der Bestimmung der einzelnen Bestandtheile hat, so werden nach aufmerksamer Betrachtung eines anschliessend gegebenen Typus der Stahluntersuchung mit Hilfe der Reactionstabelle die im besonderen Falle zu wählenden Methoden sich von selbst ergeben und kann ich mich, um Wiederholungen zu vermeiden, in den späteren speciellen Fällen auf die bereits Eingangs erworbene Kenntniss stützen.

Allgemeine

No. II.	Wässrige Lösung von:				
	H_2SO_4	HNO_3	HCl	Königswasser	Kupferammonchlorid
Ferromangan	löst	löst unvollkommen	löst	löst leicht	zersetzt schwer oder nicht
Manganstahl	löst	löst langsam	löst	löst leicht	zersetzt sehr langsam
Ferromangansilicium	löst nicht oder schwer	zersetzt	löst	löst leicht	zersetzt fast nicht
Ferrosilicium	zersetzt	zersetzt	zersetzt	zersetzt leicht	zersetzt in der Wärme langsam
Ferroaluminium	löst	zersetzt	löst leicht	zersetzt	zersetzt
Metall. Aluminium	löst langsam	zersetzt oberflächlich langsam	löst leicht	zersetzt	—
Aluminiumstahl	löst	löst	löst leicht	löst leicht	zersetzt
Ferrochrom	lösen nicht oder nur theilweise				zersetzt theilweise
Chromstahl	löst	löst unvollkommen	löst	löst	zersetzt unter bestimmten Umständen vollständig
Ferrowolfram	zersetzt	zersetzt	zersetzt	zersetzt vollständig	zersetzt nur theilweise
Metall. Wolfram	zersetzen unvollständig			zersetzt sehr langsam	—
Wolframstahl	zersetzt	zersetzt	zersetzt	zersetzt ziemlich gut	zersetzt langsam
Ferrotitan	—	—	—	—	zersetzt nicht oder schwer
Würfelnickel	löst sehr langsam	löst leicht	löst langsam	löst langsam	—
Nickelstahl (ca. 4% Ni)	löst langsam	löst leicht	löst ziemlich langsam	löst schnell	zersetzt
Nickelstahl (hochproc.)	löst sehr langsam	löst ziemlich langsam	löst langsam	löst ziemlich schnell	zersetzt
Kupfer	löst fast nicht	löst leicht	löst sehr langsam	löst langsam	—
Kupferstahl (ca. 4% Cu)	löst sehr langsam	löst ziemlich rasch	löst langsam	löst ziemlich rasch	zersetzt

Anmerkung: Bei kalter Einwirkung der drei ersten Säuren (im bekannten Verdünnungsgrade) auf schwer oder nicht löst.

Reactionstafel.

Schmelzen mit:				
$NaHSO_4$	$\left\{\begin{matrix}6\,NaHO\\3\,NaNO_3\end{matrix}\right.$	$NaNO_3$	$\left\{\begin{matrix}240\,Na_2CO_3\\160\,KNO_3\end{matrix}\right.$	$\left\{\begin{matrix}4\,NaCl\\1\,Na_2CO_3\\1\,KClO_3\end{matrix}\right.$
zersetzt. Schmelze bis auf SiO_2 in Wasser löslich	zersetzt	zersetzt	—	—
„	zersetzt	zersetzt	—	—
„	—	—	—	—
„	zersetzt es ähnlich wie Ferrochrom und Ferrowolfram	—	—	—
„	„	—	—	—
—	—	—	—	—
zersetzt. Schmelze bis auf SiO_2 in Wasser löslich	—	—	—	—
„	zersetzt; so gut wie alles Chrom in Alkalichromat überführend	zersetzt ähnlich $\left\{\begin{matrix}6\,NaHO\\3\,NaNO_3\end{matrix}\right.$	zersetzt grösstentheils	zersetzt grösstentheils
„	—	—	—	—
zersetzt. Schmelze bis auf SiO_2 und den grössten Theil Wolframsäure H_2O löslich	zersetzt; so gut wie alles Wolfram in wolframsaures Alkali überführend	zersetzt ähnlich $\left\{\begin{matrix}6\,NaHO\\3\,NaNO_3\end{matrix}\right.$	—	—
„	„	„	—	—
„	—	—	—	—
zersetzt. Schmelze bis auf SiO_2 in kaltem Wasser löslich	—	—	—	—
zersetzt. Schmelze bis auf SiO_2 in Wasser löslich	zersetzt oberflächlich	—	—	—
„	zersetzt	—	—	—
„	zersetzt	—	—	—
„	zersetzt oberflächlich	—	—	—
„	zersetzt	—	—	—

die entsprechenden Stähle bleibt im Wesentlichen anscheinend eine Legirung von Fe mit Ni bezw. Cu, die sich kalt

Typus einer Stahlanalyse.

Der gesammte **Kohlenstoff** kann

1. durch directe trockene Verbrennung im Sauerstoffstrom oder durch directe nasse Verbrennung mit Chromsäure;
2. a) durch nasse oder
   b) trockene Verbrennung des aus dem Stahle mittelst Kupferammonchlorid abgeschiedenen Kohlenstoffgehaltes, und der gebundene C
3. auf colorimetrischem Wege nach Eggertz bestimmt werden.

Mangan ermittelt man am zweckmässigsten nach Ausfällen des vorher oxydirten Eisens durch Zinkoxyd in schwefelsaurer (neutraler) Lösung, etwas modificirt nach Volhard durch Titriren mit Permanganatlösung von bekanntem Wirkungswerthe.

Silicium wird im Verlaufe der Mangananalyse als Kieselsäure abgeschieden; deren Reinheit durch Behandeln mit $HF + H_2SO_4$ erwiesen (siehe auch später die specielle Beschreibung dieser Methoden bei der Analyse des Wolframstahls).

Phosphor wird nach Zerstören aller Kohlenstoffverbindungen in salpetersaurer Lösung nach der bekannten Sonnenschein'schen Doppelfällung bestimmt.

Schwefel durch Ueberführen in Schwefelwasserstoff mittelst Salzsäure und nachherige Oxydation dieses Gases zu Schwefelsäure unter Berücksichtigung des ungelösten Rückstandes als $BaSO_4$ gewogen und berechnet.

Kupfer fällt man durch Schwefelwasserstoff aus, löst, übersättigt unter bestimmten Vorsichtsmaassregeln mit Ammoniak und ermittelt den Gehalt durch Farbenvergleichung mit ähnlich behandelter Normalkupferlösung sehr genau.

Allgemeines über die Analyse.

Die Legirungen des Eisens werden, soweit möglich, am besten in gepulvertem und gebeuteltem Zustande analysirt. Das Pulvern geschieht im „Diamantmörser", das Beuteln durch ein in einer Pulverflasche hängendes, durch den Stöpsel befestigtes, ausgewaschenes und gut trockenes Leinwandbeutelchen, welches ausser der Probe zur Beförderung des Beutelns noch einen kleinen Gummistopfen enthält. Selbstverständlich muss durch wiederholtes Pulvern alles der Durchschnittsprobe durch die Leinwand gesiebt werden.

Das Lösen und Abdampfen bezw. Abrauchen geschieht in anfangs bedeckter Porzellanschale.

Das Schmelzen mit $NaHSO_4$, $Na_2CO_3 + KNO_3$, $NaCl + Na_2CO_3 + KClO_3$ eventuell auch mit $NaNO_3$ im genügend grossen Platintiegel, während die Zersetzung durch $NaHO + NaNO_3$ nur im Silbertiegel über reducirender (russender) Flamme geschehen darf.

Ein gutes Laboratorium legt, um leistungsfähig zu sein, 3—500 Mk. (nach dem jetzigen Platinpreise) für Platin- und Silbergeräthe an, da die geringen Zinsen dieses Kapitals weit durch die Vortheile rascheren und sichereren Arbeitens überholt werden.

Die Zersetzung mit Kupferammonchlorid geschieht am besten mit nicht zu saurem reinen Salze (Lösung von 300 g Kupferammonchlorid in 1 l oder 340 g Kupferchlorid und 214 g Chlorammonium in 1850 ccm Wasser; die Lösung wird zweckmässig vor der Operation am Wasserbade erwärmt) in mit Kautschuk verschlossenem Erlenmeier-Kolben unter häufigem Schütteln in einer Kohlensäureatmosphäre. Und zwar nimmt man 50 ccm der Lösung auf 1 g Substanz. Man kann den Zersetzungskolben mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschliessen, durch dessen eine Oeffnung die Kohlensäure aus einem constanten Kohlensäureentwicklungsapparate (durch Sodalösung gereinigt) einströmt, die zweite Oeffnung nimmt ein bis auf den Boden der Zersetzungsflasche reichendes gebogenes Glasrohr auf, durch welches nach geschehener Zersetzung durch zeitweises Verschliessen der dritten Oeffnung mit dem Daumen die zu filtrirende Flüssigkeit direct auf das bereit stehende Asbestfilter gedrückt wird.

Filtrirt wird unter Anwendung der Picard'schen Filtrirschleife.

Die richtige Auswahl der Gefässe und sonstigen, womöglich nur zu einem Zwecke gebrauchten und erprobten Vorrichtungen bedingt geradezu ein vollkommenes Arbeiten. Jene Eisenlegirungen, welche sich wie gewöhnlicher Stahl oder eine Roheisensorte gegen Lösungsmittel verhalten, können wie diese analysirt werden.

Nach diesem nothwendig etwas ausführlich gehaltenen, allgemeinen Theile kann zur Beschreibung der speciellen Analyse der einzelnen Eisenlegirungen übergegangen werden.

Ferromangan, welches beim „Erblasen" manganreiche Erze, hohe Temperatur und viel basische Zuschläge verlangt, kann betrachtet werden als ein bis 45 und mehr Procent Mangan enthaltendes weisses Roheisen. Es ist eine graubraun röthlich silberweisse, amorphe, ziemlich harte Legirung, wird daher zur Analyse gepulvert. Einwage: $^1/_2$—1 g.

Es kann im Allgemeinen wie Stahl analysirt werden.

Höher procentige Sorten lösen sich in den gewöhnlichen Säuren nur schwierig, wesshalb man zur Beschleunigung einen schwer löslichen Rückstand noch mit Salpetersodaschmelze und nachher wieder mit

Säure behandelt. Nur bei der Kohlenstoffbestimmung stellen sich Schwierigkeiten ein, indem diese Legirung durch Kupferammonchlorid je nach Gehalt nicht oder fast nicht zersetzt wird. Man wird daher Kohlenstoff mittelst der directen trockenen oder nassen Verbrennung in gebeuteltem Zustande bestimmen müssen, obgleich diese Methoden weit gleichmässigere Resultate ergeben, wenn man den Kohlenstoff durch Kupferammonchlorid vom Eisen u. s. w. vor der Verbrennung getrennt hat. O. Pettersson und A. Smitt haben in D. chem. Ber. 1890, 23, 1401 eine Methode der Kohlenstoffbestimmung angegeben, welche bei allen durch Alkalibisulfat zersetzbaren Eisenlegirungen sehr wohl anwendbar ist. 0,4—0,8 g der Substanz werden (bei Stahl am besten in Form dünner Blättchen) in schmelzendem $KHSO_4$ aufgeschlossen. Hierbei entweicht SO_2 und CO_2, während der Graphit in glänzenden Blättchen zurückbleibt. Ausführlicheres bietet die erwähnte Abhandlung.

Manganstahl ist von gewöhnlichem Stahl äusserlich kaum zu unterscheiden und gilt für diesen im Allgemeinen das über die Analyse des Ferromangan Erwähnte; jedoch ist dieser Stahl u. U. schon, wenn auch langsam, durch Kupferammonchlorid zersetzbar.

Ferromangansilicium hat als Mittelglied zwischen Ferromangan und Ferrosilicium dementsprechende physikalische Uebergangseigenschaften. Lässt sich besser pulvern als bohren. Die Analyse leitet man durch Lösen mit Königswasser ein und verfährt wie mit Stahl. Kohlenstoff muss ebenfalls wie beim Ferromangan bestimmt werden.

Ferrosilicium hat ein mehr grauliches Aussehen, ist nicht so dicht wie seine beiden Vorgänger, in Folge dessen mürber und lässt sich gleich gut bohren wie pulvern. Es ist, da es im Hochofen unter Anwendung von sehr viel Brennstoff, sehr wenig basischen Zuschlägen und sehr hoch erhitztem „Winde“ erblasen wird, anzusehen als ein bis 16 Proc. enthaltendes graues Roheisen. Behufs Analyse zersetzt man Ferrosilicium mit Königswasser, dampft am Wasserbade zur Trockene ein, nimmt mit verdünnter Schwefelsäure auf, dampft ein, raucht etwas ab, löst heiss in Wasser, filtrirt und hat dann die Kieselsäure am Filter, während das Filtrat zur Manganbestimmung nach Volhard benützt werden kann. Auch durch schmelzendes Natriumbisulfat kann man die Bestimmung von Si und Mn erreichen. Da sich diese Legirung in der Wärme mittelst des Kupferdoppelsalzes langsam zersetzen lässt, so kann die Kohlenstoffbestimmung auf diesem Wege mit darauffolgender Verbrennung erzielt werden.

Ferroaluminium, d. h. die Legirung von Eisen bezw. Stahl mit Aluminium, erscheint gewöhnlich in 2 Hauptformen im Handel:

1. Als ein Product, welches in seinen äusseren physikalischen

Eigenschaften dem Ferrowolfram fast gleicht, eine Mischung eines Roheisens mit Aluminium ist und als solche sich ziemlich leicht pulvern lässt.

2. In der Form des meist 10procentig angewandten viel reineren „Stahlaluminiums", einer stahlähnlichen Substanz, welche sich gut bohrt.

Aus der Reactionstafel geht hervor, dass sich diese Legirung auf verschiedene Weise lösen oder zersetzen lässt. Unter den vielen vorgeschlagenen Arten der Analyse möchte ich folgende als die einfachsten empfehlen:

a) für beide Arten von Ferroaluminium anwendbar.

Lösen von 1 g in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure (zur Oxydation) in der Porzellanschale. Eindampfen zur Trockene. Die Salzkruste kommt nun mit Hilfe eines angefeuchteten aschenfreien Filters in einen ziemlich geräumigen Silbertiegel (ca. 50 ccm Inhalt) und wird darin über langsam verstärkter, durch theilweises Verkleben der Luftlöcher russend gemachter Flamme[1]) eines Bunsenbrenners mit 6 g chemisch reinem NaHO und 3 g chemisch reinem $NaNO_3$ etwa $^1/_2$ Stunde geschmolzen.

Hierauf lässt man während des Erstarrens die Schmelze im Tiegel herumlaufen, stellt denselben nach Erkalten in eine passende Porzellanschale, füllt ihn mit Wasser an und befördert das Auflösen durch Rühren mit einem dicken Platindrahte. Ist die Schmelze zergangen, so spült und wischt man den Tiegel aus, erwärmt das Ganze unter Zusatz von etwas reiner Kali- oder Natronlauge, verdünnt entsprechend, damit das Filter nicht reisst und filtrirt.

Im Filtrat befindet sich so gut wie alles Aluminium als Aluminat. Zur Sicherheit, und wenn es auf besondere Genauigkeit ankommt, wiederholt man den Schmelzprocess mit dem auf dem Filter gebliebenen Rückstand in der eben beschriebenen Weise (jedenfalls ist dieser aber auf Al-Gehalt zu prüfen). Die das Aluminat enthaltenden Filtrate werden genau mit Salzsäure neutralisirt und erwärmt, wodurch die meiste Thonerde ausfällt und dann unter Absaugen abfiltrirt wird. Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an, verdampft gut zur Trockene (Abscheidung der ev. SiO_2, welche mit $HF + H_2SO_4$ abzurauchen ist), nimmt mit verdünnter Salzsäure und Wasser auf, filtrirt und fällt das Filtrat mit Ammoniak. Die beiden Thonerdeniederschläge kann man nun nochmals mit heisser HCl dil. lösen und nach Abscheidung der Kieselsäure ein zweites Mal rein fällen. Ferroaluminium 1. kann man gebeutelt ohne Weiteres der Schmelze unterziehen.

Die Kohlenstoff-, Silicium-, Mangan- u. s. w. Bestimmungen können wie im Stahl vorgenommen werden.

---

[1]) Um den Tiegel zu schützen.

b) Steht kein Silbertiegel zur Verfügung, so trägt man die Salzkruste in einen Platintiegel ein und schmilzt mit Soda (sicc.). Es ist hier aber öfteres Schmelzen des Schmelzlösungsrückstandes geboten, weil Na_2CO_3 nicht so gut aufschliesst, bezw. in Aluminat überführt, wie oben genannte Schmelzlösung. Sollte durch ungünstiges Arbeiten beim Aluminiumniederschlage noch etwas Eisen sein, so schliesst man mit eisenfreiem Bisulfate auf, reducirt in der Schmelzlösung das Eisen mit eisenfreiem Zink, titrirt dieses heraus und zieht es, auf Oxyd berechnet, vom Gesammtgewicht des Niederschlages ab.

Metallisches Aluminium. Wird in neuerer Zeit wohl in den grössten Mengen von der nach einem elektrolytischen Verfahren arbeitenden Aluminium-Industrie-Actien-Gesellschaft zu Neuhausen bereits ziemlich billig erzeugt[1]); kommt meist in abgetheilt gegossenen Masseln in den Handel und ist ein fast silberweisses, zähes Metall, welches beinahe sehnigen Bruch zeigt und sich leicht bohren lässt. Seine Analyse bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Einwage 0,5 g. Man löst in verdünnter Schwefelsäure mit einem geringen Zusatz von Salzsäure, scheidet die Kieselsäure durch Abrauchen ab, löst heiss in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser und filtrirt. In einem Theil des auf ein bestimmtes Volumen gebrachten Filtrates fällt man nach Oxydation Eisen und Thonerde zusammen. In zwei anderen Theilmengen bestimmt man den Eisengehalt nach Reduction auf bekannte Weise durch Titriren. Die Kieselsäure ist wieder durch HF zu identificiren. Andere Bestandtheile ausser Al, Si und Fe dürften in den seltensten Fällen Beachtung finden. Schwerer schon sind die manchmal noch in mittelst Aluminium hergestelltem Stahle, im

Aluminiumstahle, sich vorfindenden minimalen Antheile an Aluminium zu bestimmen. Obgleich man nun in den meisten derartigen Stahlsorten Al kaum oder nicht mehr nachweisen kann, weil eben das dem flüssigen Stahle zugesetze Al zu gleicher Zeit auf Kosten vorhandener verunreinigender Stoffe verbrennt, so hat doch eine Anzahl tüchtiger Chemiker die Anwesenheit dieses Elementes in betreffendem Stahle nachgewiesen und sind namentlich vier Methoden bekannt geworden, Eisen von Aluminium zu trennen bezw. kleine Mengen von Aluminium neben grossen Mengen Eisen zu bestimmen. Es sind dies die Methoden von M. Illinsky und G. v. Knorre (ref. in Chem. Z. 1885, No. 100, S. 1814), R. T. Thomson (ref. in Chem. Z. vom 5. December 1886, Rep. No. 35), J. E. Stead (ref. in Chem. Z. 1890, No. 10, Rep. No. 3) und Carnot (ref. in Chem. Z. 1891, No. 1).

[1]) Derzeit kostet das Kilo 5 Mark, wird aber noch billiger werden.

Jede dieser Methoden hat nach meiner Erfahrung seine Vor- und Nachtheile.

Es gelingt aus einer salzsauren Stahllösung, welche nur minimale Aluminiummengen enthält, durch Reduction des Eisens mit unterphosphorigsaurem Natron (nach C. Reinhardt in Stahl und Eisen 1891, No. 5), Fällung mit Zinkoxyd, Lösen des Zinkoxydniederschlages und Wiederholen der ganzen Operation das Aluminium als Oxyd zu isoliren (siehe meine Abhandlung in Dingler's polytechn. Journal Heft 11 vom 12. März 1890). Jedenfalls aber würde ich das Aufschliessen der eingedampften salzsauren Lösung mit 6 g NaHO + 3 g $NaNO_3$ u. s. w. wie beim Ferroaluminium beschrieben, vorziehen. Man wiegt 5 g Substanz ein.

Die übrigen Bestandtheile werden wie im Stahl bestimmt.

Ferrochrom, welches im Vergleich zu Ferrowolfram und Ferromangan heller ist, zeigt auf der Oberfläche gegossener Stücke strahlig krystallinische Beschaffenheit und ist im Vergleich zu Ferrowolfram bröckelig spröde, wird daher zur Analyse gepulvert. Die Untersuchung dieser Legirung wird am besten durch Schmelzen von $^1/_2$ g mit einem Gemische von 6 g NaHO und 3 g $NaNO_3$ im Silbertiegel in genau derselben Weise eingeleitet, wie schon im entsprechenden Falle oben beim Ferroaluminium beschrieben. Nach Lösen der Schmelze und Auswaschen des Tiegels wird die gesammte Flüssigkeit in ein Becherglas gebracht und etwa $^1/_2$ Stunde Kohlensäure eingeleitet, worauf in der Porzellanschale zur Trockene verdampft wird. Man nimmt mit Wasser auf, filtrirt und wäscht mit etwas Soda enthaltendem Wasser aus.

Richtig gearbeitet hat man nun so gut wie alles Chrom als Alkalichromat in Lösung, kann mit Salzsäure stark ansäuern, zur Trockene verdampfen (Si-Abscheidung), mit angesäuertem Wasser aufnehmen und zweimal mit Ammoniak fällen. Der Silbertiegel wird nach Auswaschen mit Wasser noch mit etwas HCl dil. behandelt, um ihn völlig zu reinigen.

Diese salzsaure Lösung kommt zu jener des wässerigen Schmelzlösungsrückstandes, welch letzterer in heisser verdünnter Salzsäure am Filter gelöst wird. Man erkennt dabei, ob alles aufgeschlossen wurde. War dies nicht der Fall, so dampft man die salzsaure Lösung zur Trockene und schliesst nochmals mit derselben oder mit Salpetersodaschmelze auf. Steht kein Silbertiegel zur Verfügung, so schmilzt man wiederholt mit Salpetersodamischung (160 : 240). Wesentlich ist, dass vor der Fällung mit Ammoniak alle Nitrate durch wiederholtes Eindampfen mit conc. HCl zerstört wurden, da die Anwesenheit solcher die Ausfällung des Chromoxydhydrates hemmen. Nachdem auf die beschriebene Weise das Ferrochrom mit Leichtigkeit

ganz in Lösung zu bringen ist, bietet die Bestimmung der übrigen Bestandtheile nach den bekannten Methoden keine Schwierigkeit mehr. Für eine etwa auszuführende Kohlenstoffbestimmung gilt das beim Ferromangan Erörterte; ebenso kann die Phosphor- und Schwefelbestimmung durch die besagte Schmelze eingeleitet werden. Anstatt mittelst der eben besprochenen Schmelzen das Ferrochrom zu zersetzen, kann man es auch mit Natriumbisulfat aufschliessen, wobei im Wesentlichen Kieselsäure zurückbleibt. Dieselbe wird verascht und gewogen, dann mit Flusssäure und Schwefelsäure abgeraucht, dadurch der Siliciumgehalt ermittelt; den eventuellen Rückstand schliesst man nochmals mit Bisulfat auf und fügt die Schmelzlösung zur Hauptmenge. Aliquote Theile dieser Lösung werden nach C. Reinhardt mit unterphosphorigsaurem Natron reducirt, mit Zinkoxyd gefällt, schnell unter Absaugen filtrirt, der Zinkniederschlag in Salzsäure gelöst und Desoxydation und Fällung wiederholt. Man erhält so eine salzsaure Lösung, welche im Wesentlichen Zn, Cr und etwas Fe als Chlorverbindungen enthält. Wird diese Lösung wiederholt mit Ammoniak gefällt, so erhält man schliesslich nach dem Glühen ein Chromoxyd, welches durch Aufschliessen mit einer alkalischen Schmelze (Salpetersoda) endlich reine Chromatlösung giebt, aus welcher das Chrom wie bekannt zu fällen ist. Der Besitz eines Silbertiegels erspart diese umständlichen Operationen.

Chromstahl. Dieser löst sich in verschiedenen Säuren, es ergiebt sich daher dessen Analyse aus dem Vorhergehenden. Nämlich nach Lösen in Salzsäure oxydiren mit Wasserstoffsuperoxyd (bezw. Salpetersäure), zur Trockene verdampfen, und dann wie das Ferrochrom mit Aetznatronsalpeterschmelze im Silbertiegel u. s. w. weiter behandeln. Man kann auch 1—2 g Stahl im Platintiegel mit etwas Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.) oxydiren, trocknen und nun mit saurem schwefelsaurem Natron aufschliessen, bezw. in Schwefelsäure lösen, eindampfen, am Sandbade erhitzen, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, nach Abkühlen in Wasser lösen, von der Kieselsäure abfiltriren, dann mit einer Lösung von 8 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser (bis die rothe Farbe bleibt) das Chrom zu Chromsäure oxydiren, mit trockenem Natriumcarbonat vorsichtig fällen, abhebern, filtriren und die das Chromat enthaltende Lösung wie die nach dem Schmelzen mit Aetznatronnitratschmelze erhaltene Flüssigkeit weiter behandeln. Die Kohlenstoffbestimmung lässt sich nicht nach Eggertz ausführen oder höchstens annähernd, wenn man einen ähnlichen Chromnormalstahl anwendet.

Unter folgenden genau einzuhaltenden Bedingungen lässt sich Kupferammonchlorid zur Zersetzung des Chromstahls behufs Bestimmung des Cr bezw. C im Rückstande verwenden. Einwage 5—10 g

(für die Kohlenstoffbestimmung), wobei es nach der Zersetzung nichts schadet, wenn man mit Salzsäure und Wasser auswäscht.

0,5—1 g dürften, natürlich je nach Chromgehalt, für die Chrombestimmung genügen.

Die Zersetzungslösung sei thunlichst neutral. Man wende 50 ccm auf je 1 g Stahl an, löse unter fortwährendem Schütteln kalt in verschlossenem Kolben, in den man oberhalb der Flüssigkeit Kohlensäure gefüllt hat, bezw. in welchen man während des Zersetzens dieses Gas einleitet. Will man sicher sein, dass auf diese Weise alles Chrom im Rückstande verblieb, so versäume man nicht, das Filtrat auf Chrom zu prüfen. Jedes Auswaschen des Rückstandes mit angesäuertem Wasser ist in diesem Falle zu vermeiden. C. Reinhardt hat in Chem. Z. 1889, No. 27 eine Methode der Chromtitrirung in Chromeisensteinen angegeben, welche bei Anwendung der oben erwähnten Aufschliessungsverfahren wohl auch für Ferrochrom bezw. Chromstahl Anwendung finden kann.

Ferner erlaube mir noch folgende volumetrische Bestimmung des Chroms (angeblich von Galbraith stammend) anzuführen, welche sich in der neuen Uebersetzung des Werkes von A. A. Blair, „die chemische Untersuchung des Eisens", übersetzt von L. Rürup (Berlin, Julius Springer) vorfindet. 1—3 g (es genügen 0,5—1 g von Stahl und 0,2 g von Ferrochrom, Z.) Substanz löst man in verdünnter Schwefelsäure (1 : 6) [man kann auch in 35—70 ccm Schwefelsäure (1 : 3) lösen, was schneller geht, die schwefelsaure Lösung sollte bis Entweichen von SO_3-Dämpfen erhitzt werden, da $KMnO_4$ nicht alles Organische zerstört (Z.) und dann auf 100—200 ccm verdünnen. Ferrochrom schliesst man mit schmelzendem $NaHSO_4$ auf (Z.)], dann setzt man $KMnO_4$ in fester Form zu, bis das Eisen vollständig oxydirt und die Lösung ganz roth gefärbt ist, dann (sagt Rürup bezw. Blair) setzt man noch einmal so viel $KMnO_4$ zu, um das Cr zu CrO_3 zu oxydiren (ich würde eine starke Permanganatlösung den Krystallen vorziehen, Z.); nun erhitzt man zum Kochen und erhält darin, bis das Kaliumpermanganat vollständig zersetzt ist. Der Niederschlag von „Manganoxyd" wird abfiltrirt (wozu ich Asbest vorschlage, Z.) und mit heissem Wasser ausgewaschen; dann fügt man zum Filtrate ein gemessenes Volumen von eingestelltem Ferrosulfat (Ferroammonsulfat ist entschieden vorzuziehen, Z.) und bestimmt den Ueberschuss dieses letzteren durch eingestellte Chamäleonlösung. Aus der durch die Chromsäure oxydirten Menge Ferrosulfat berechne man dann die Menge des Cr. Die Reactionsgleichung ist folgende: $6FeSO_4 + 2CrO_3 + 6H_2SO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O$.

Ein Aequivalent Chromsäure oxydirt demnach drei Aequivalente

Ferrosulfat zu Ferrisulfat. Die Menge des Chroms wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$3\,\text{Aequ. Fe} = 168 : 1\,\text{Aequ. Cr} = 52{,}14 = \left\{\begin{array}{c}\text{des durch die } CrO_3 \text{ oxy-}\\ \text{dirten Ferrosulfates in}\\ \text{Bezug auf Eisen}\end{array}\right\} : \left\{\begin{array}{c}\text{zu seinem Werth}\\ \text{in Bezug auf Cr}\end{array}\right.$$

oder man multiplicirt den Titer des oxydirten Ferrosulfates auf Eisen mit $\frac{52{,}14}{168} = 0{,}3103$.

Literatur: Siehe Dr. Heinrich Peterson in „Oesterr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen“ 1884, S. 163—165.

Ferrowolfram unterscheidet sich äusserlich wenig von Ferromangan und Ferroaluminium und kommt im gepulverten Zustande zur Untersuchung. Einwage 1 g. Nach der Reactionstafel ergeben sich verschiedene Zersetzungswege. Aus wolframsaurem Alkali wird die Wolframsäure am vollkommensten durch Eindampfen mit Salpetersäure zur Trockene abgeschieden. Eine der einfachsten Methoden der Wolframbestimmung in dieser Legirung ist folgende. Man erwärmt 1 g mit ca. 150 ccm Königswasser längere Zeit, versetzt dann mit conc. Salpetersäure und verdampft, soweit dies auf dem Wasserbade möglich, 2 Mal zur Trockene. Nun nimmt man mit einer durch Salpetersäure etwas angesäuerten Lösung von Ammonnitrat auf, filtrirt und wäscht mit derselben Lösung aus. Im Rückstande hat man ein Gemisch von Wolframsäure, etwas Kieselsäure und noch unzersetzten Rückstand. Das Filtrat enthält die Hauptmenge des vorhandenen Eisens und Mangans nebst Spuren von Wolfram und Silicium, welch letztere beim Abrauchen dieser Lösung mit Schwefelsäure zusammen gewonnen werden können. Man kann das Filtrat auch mit Ammoniak thunlichst abstumpfen und die Spuren W bezw. Si mit salpetersaurem Quecksilberoxydul abscheiden und bestimmen. Der am Filter befindliche erste Rückstand wird mit heissem, verdünntem Ammoniakwasser (1 : 3) direct in einer genügend grossen Platinschale gelöst und in dieser am Wasserbade ohne Rücksicht auf etwa sich ausscheidende braune Flocken zur Trockene gebracht. Der nach Lösen mit Ammoniak verbleibende Rückstand wird nach Veraschen mit Natriumnitrat geschmolzen, in Wasser gelöst und filtrirt. Das in Wasser Unlösliche nimmt man mit Salzsäure auf, dampft mit conc. Salpetersäure wiederholt zur Trockene ein und behandelt es wie den ersten Rückstand nach seiner Zersetzung in Königswasser. Nun hat man 1. in der Platinschale die Hauptmenge der noch etwas verunreinigten Wolframsäure, 2. eine wolframsaure Alkalilösung und 3. die letzten veraschten Spuren von WO_3 mit SiO_2. Die Lösung des wolframsauren Alkali wird mit Salpetersäure,

wie schon angegeben, abgeschieden und die ganze fast reine Menge Wolframsäure in der Platinschale vereinigt. Man verjagt die Kieselsäure mit Flusssäure, schliesst mit Natriumnitrat auf und hat nun eine reine, alles Wolfram enthaltende Alkalischmelze, aus welcher Salpetersäure beim Abdampfen so gut wie alle Wolframsäure abscheidet. Diese wird nach Auswaschen mit salpetersaurem Ammonnitratwasser durch warmes Ammoniakwasser in einer gewogenen Platinschale gelöst und darin nach vorsichtigem Abdampfen und Glühen als WO_3 gewogen. Etwaige im Filtrat noch befindliche Spuren Wolfram sind bei genauesten Bestimmungen nach Abstumpfen der Säure mit Quecksilberoxydulnitrat abzuscheiden.

Zur Siliciumbestimmung erhitzt man 1—2 g der Probe mit verdünnter Schwefelsäure, fügt nach einiger Zeit etwas Salpetersalzsäure dazu, dampft auf dem Wasserbade ein, erhitzt bis zum beginnenden Abrauchen der Schwefelsäure am Sandbade, nimmt nach dem Erkalten mit Wasser auf, erwärmt, filtrirt durch ein Schnellfilter und wäscht mit 1% Salzsäurelösung aus. Ein etwa getrübtes Filtrat enthält etwas Wolframsäure, auf deren Bestimmung es in diesem Falle nicht ankommt. Der gut ausgewaschene Rückstand wird verascht und gewogen, die Kieselsäure mittelst Flusssäure durch Differenzbestimmung ermittelt. Die Bestimmung der übrigen Bestandtheile ergiebt sich nach dem Vorausgegangenen. Bezüglich der Kohlenstoffbestimmung gilt das bei Ferromangan und Ferrochrom Erwähnte.

Metallisches Wolfram kommt als ein braunschwarzes bis reinschwarzes Pulver in den Handel. Die nicht reinschwarzen Sorten enthalten Oxyde und sind minderwerthig. Das Metall ist in der Achatreibschale feinst zu zerreiben und zu beuteln. Einwage $^1/_2$—1 g.

Bei der Analyse dieses Metalles ging man von jeher darauf aus, dasselbe durch Oxydation in eine durch Schmelzmittel zersetzliche Form zu bringen. Von allen derartigen Oxydationsmethoden kann ich die in Chem. Ztg. 1889 No. 65 angegebene bestens empfehlen, nämlich das vorsichtige Rösten mit Ammonnitrat. Nachdem aber 1. Natronsalpeter sowie 2. die schon öfter genannte Natronhydratsalpetermischung die Zersetzung und Ueberführung in wolframsaures Alkali zu gleicher Zeit erreichen lassen, sind diese, bei denen die erstere bei genügender Vorsicht auch im Platintiegel vorgenommen werden kann, vor Allem anwendbar. Auch die Zersetzung durch Natriumbisulfat geht sehr glatt von Statten. Da bei der Behandlung der Analyse des Ferrowolframs alle, auch bei der des metallischen Wolframs zu beachtenden Angaben gelten, so kann ich mich hier auf die Analyse des in Rede stehenden Metalles mittelst Natriumbisulfat als einer ziemlich genaue Resultate gebenden und schnell ausführbaren Methode beschränken.

$^1/_2$—1 g der Probe kommt mit der genügenden Menge des Aufschlussmittels in einen Platintiegel und wird bei nicht zu starker Flamme etwa $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden geschmolzen. Man filtrirt die wässrige Schmelzlösung, wäscht den Rückstand gut mit der genannten Ammonnitratlösung aus, versetzt Filtrat und Waschwasser mit Schwefelsäure, dampft bis zum beginnenden Abrauchen ein, nimmt mit Wasser auf und filtrirt und wäscht die zweite Wolframausscheidung wie die erste aus.

Auf den Filtern hat man nun nahezu alle vorhandene Wolframsäure neben aller Kieselsäure, kann die SiO_2 mit HF verjagen und dadurch beide Theile des Niederschlages bestimmen. Nur bei langer Schmelzung und zu hoher Temperatur gehen unter Zersetzung des $NaHS_4$ erhebliche Mengen von WO_3 wahrscheinlich als wolframsaures Alkali in die Schmelzlösung, können jedoch daraus, wie erwähnt, durch Schwefelsäure abgeschieden werden.

Wolframstahl zersetzt sich leicht mit den bekannten Lösungsmitteln, man kann daher seine wesentlichen Bestandtheile wie folgt bestimmen. Einwage 5 g.

Man löse langsam in bedeckter Porzellanschale mit 80 ccm verdünnter Salpetersäure unter nachherigem Erwärmen. Hat die Gasentwickelung nachgelassen, so setzt man 100 ccm verdünnter Schwefelsäure zu, verdampft im Wasserbade, bis keine Säuredämpfe mehr entweichen, erhitzt auf dem Sandbade bis zum beginnenden Abrauchen der Schwefelsäure, löst nach Erkalten unter längerem Erwärmen mit Wasser, filtrirt die abgeschiedene Kieselsäure und Wolframsäure ab, wäscht mit 1 proc. Salzsäure aus, trennt SiO_2 von WO_3 durch HF und bestimmt so beide Elemente. Das Filtrat bringt man in einen Literkolben, fällt das Eisen mittelst aufgeschlämmten reinen Zinkoxydes aus, füllt nach Erkalten zur Marke an und filtrirt. In Theilmengen von je 100 ccm wird nun das Mangan mit einer Chamäleonlösung (3,833 g im Liter) von bekanntem Wirkungswerthe heraustitrirt. Kohlenstoff kann man nach Eggertz ermitteln.

Ferrotitan findet sich als grauschwarzes, sandiges Pulver im Handel. Man zerreibt in der Achatreibschale und beutelt es. Einwage $^1/_2$ g.

Zur völligen Zersetzung ist nur $NaHSO_4$ anwendbar, die Schmelze wird in kaltem Wasser gelöst, ein etwa noch bleibender unzersetzter Rückstand nochmals aufgeschlossen. Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand ist grösstentheils Kieselsäure, welche durch Verjagen mit Flusssäure bestimmt wird. Der hierbei verbleibende fixe Rest wird ebenfalls durch Schmelzen mit Bisulfat in Lösung gebracht und kommt zur Hauptmenge. Die gesammte Schmelzlösung verdünnt man auf etwa 1 l, stumpft die Säure etwas mit Ammoniak ab, versetzt mit wässeriger

Lösung von schwefliger Säure, bedeckt das Becherglas, bringt zum Sieden und setzt dieses unter etwaigem Ersatze des verdampften Wassers $1^1/_2$—2 Stunden fort. Man filtrirt durch doppeltes Filter und wäscht mit ca. vierprocentiger Essigsäure aus.

Das Filtrat, welches absolut klar sein soll, wird noch einmal genau ebenso wie die erste Hauptlösung behandelt. Die erste noch eisenhaltige Fällung von Metatitansäurehydrat wird nach dem Veraschen wieder mit Bisulfat aufgeschlossen und ebenso wie die erste Schmelzlösung behandelt. Dadurch erzielt man schon einen reinweissen Niederschlag, der meist so gut wie eisenfrei ist, aber u. U. durch Wiederholung desselben Vorganges noch gereinigt werden kann. Die Resultate sind gut übereinstimmend und technisch brauchbar. Zu beachten ist, dass man gut auszuwaschen hat, damit kein Alkali im Niederschlage bleibt und dass nach dem letzten Veraschen der Niederschlag vorsichtig mit Ammoncarbonat erwärmt werden muss, um die hartnäckig bei der Titansäure bleibende Schwefelsäure zu entfernen.

Die auf die beschriebene Weise gewonnene Titansäure ist ein hellgraubräunlicher Körper, welcher beim Erhitzen eine fast orangegelbe Farbe annimmt und so gut wie kein Eisen mehr enthält. Bezüglich der Kohlenstoffbestimmung verhält sich diese Legirung wie Ferromangan, Ferrochrom und Ferrowolfram.

Bestimmung von Nickel in Nickelstahl.

Nachdem das **Nickel**, wie in den Fachzeitschriften „Stahl und Eisen“, „Iron“ 1891, 38, 293 u. s. w. zu lesen, neuerer Zeit besonders bei Erzeugung von Panzerplatten eine wesentliche Rolle in der Stahlfabrikation zu spielen scheint, ist es vielleicht auch hier am Platze, eine neue Methode, die ich zur technischen Bestimmung des Nickels in Nickelstahl ausarbeitete, anzuführen. Nickel wird als solches dem Stahl einverleibt.

Bisher waren zur Ermittelung von Nickel in Eisen und Stahl folgende Methoden in Gebrauch:

1. Die in Fresenius: Quant. Analyse 1. Theil, Seite 579 c, Randnummer 89 beschriebene.

2. Classen's Trennung als oxalsaures Salz. Beschrieben in Fresenius: Quant. Analyse 2. Theil, Seite 395.

3. Die elektrolytische Trennung u. A. beschrieben in A. Classen: Quant. chem. Analyse durch Elektrolyse (2. Auflage bei Springer, Berlin).

4. Der Vorschlag, die durch Brom oxydirte Lösung mit Bariumcarbonat zu fällen und im Filtrat das Ni zu bestimmen (scheint leicht ein zu niederes Resultat zu geben).

5. Die Methode nach Th. Moore; ref. in Chemz. 1892, No. 22, Rep. No. 8 (vornehmlich zur Co-Bestimmung empfohlen); nämlich Aufschliessen mit $NaHSO_4$ und Neutralisiren der Schmelze mit Ammoncarbonat, wobei Fe etc. -Oxyde Co- und Ni-frei unlöslich werden und Ni und Co in Lösung gehen sollen. Die Methode ist nach meiner Erfahrung unbequem und führt nicht leicht zu einer genauen Trennung. U. a. m.

Was nun meine technische Bestimmung des Nickel in Nickelstahl als sechste aufgeführte Methode anbetrifft, so führe ich selbe folgendermaassen aus:

Je nach der im Stahle enthaltenen Nickelmenge wägt man 1 g (bis zu einem Gehalte von 8—10 Proc.) zweimal[1]) in eine Porzellanschale ein, löst langsam bei aufgelegtem Deckel in Königswasser (kann auch mit Salzsäure und nachheriger Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd geschehen), dampft am Wasserbade zur Trockene ein und lässt noch einige Zeit (zur völligen Abscheidung der SiO_2) stehen; dann nimmt man mit Wasser und wenig HCl auf und filtrirt.

In 2 Porzellan- oder Platinschalen bringt man soviel borsaures Ammon; mit Wasser und überschüssigem Ammoniak versetzt; in Lösung, dass alles in der Probe-Lösung vorhandene Fe, Mn, Al etc. in die borsauren Salze übergeführt werden kann. Kochen die Lösungen von borsaurem Ammon, so giesst man langsam unter Umrühren die oxydirte salzsaure Lösung der 2 Proben hinzu, wodurch man meist einen sich gut absetzenden und auswaschbaren Niederschlag erhält. Man decantirt nun zweimal, filtrirt das Abgegossene und übergiesst den Niederschlag einmal mit concentrirtem Ammoniakwasser. Darauf wäscht man (je nach der Menge des Niederschlages) noch einige Male mit kaltem Wasser aus.

Man kann auch mit abfiltrirten Theilmengen der vorher auf bestimmtes Volumen gebrachten borsauren Fällung weiter arbeiten.

Das Filtrat, welches alles Ni enthält, wird am Dampfbade auf etwa 100 ccm eingeengt, filtrirt und das Filtrat nun in der richtigen Weise (sodass nur noch geringer NH_3-Geruch wahrzunehmen ist) mit reinster Natronlauge gefällt. (Siehe Fresenius' quant. Anal.)

Das gefällte Nickeloxydulhydrat wird nun, unter Zugabe von etwas geschmolzenem Ammonnitrat, in das Filter, langsam, sodass keine Reduction zu befürchten ist, verkohlt, mit rauchender HNO_3 beträufelt, verbrannt und längere Zeit über dem Gebläse geglüht, (damit sich etwa vorhandenes Nickelüberoxyd reducirt), und gewogen. Der Niederschlag enthält manchmal noch geringe Mengen Fe, Si, bezw.

[1]) Die Analyse sollte immer doppelt gemacht werden.

Cu und Co, ist also nicht schön grün, sondern mehr grau-gelblich-grünlich. Von SiO_2 kann derselbe durch schmelzendes $NaHSO_4$ getrennt werden.

Der Co-Gehalt kann bei technischen Bestimmungen meist vernachlässigt werden, da das zur Nickelstahlerzeugung angewandte Würfelnickel nur wenig davon enthält. Cu kann nach Lösung in H_2SO_4 durch Einleiten von H_2S in die verdünnte Lösung entfernt werden.

Das geglühte NiO kann mit $NaHSO_4$ aufgeschlossen und die oxydirte Lösung nochmals zur Controle mit Ammonborat und NH_3 gefällt und wie beschrieben zur Bestimmung gebracht werden. Controlirt wurde meine Methode auf die verschiedenste Weise.

Die Herstellung des borsauren Ammons hat mit reinen Educten in Platin- oder wenigstens Porzellangefässen zu erfolgen.

Mn und Si kann auf gewöhnliche, schon früher beschriebene Weise in Nickelstahl bestimmt werden; nur bei höherem Ni-Gehalt wird bei der modificirten Volhard'schen Titrirung etwas von der rosa Endreactionsfarbe durch die grüne Lösungsfarbe des Ni ausgelöscht. Da Ni meist nicht unter 1 Proc. dem Stahle einverleibt wird, macht sich die grüne Lösungsfarbe bei der Eggertzprobe mehr oder weniger geltend und sind daher genaue Kohlenstoffbestimmungen mittelst nasser Verbrennung nach vorheriger Zersetzung durch Kupferammonchlorid zu bestimmen.

Bezügliche Literaturnachweise.

Chem. Z. 1891, No. 13, ref. nach Compt. rend. 1891, **112**, 722; ebendas. 1891, No. 28, ref. nach D. chem. Ges. Ber. 1891, **24**, 3204; ebendas. 1892, No. 18 Bericht a. d. Sitzg. d. chem. Ges. f. d. Regbez. Aachen vom 11. II. 1892.

Bestimmung von Kupfer in kupferhaltigen Eisensorten.

Für Bestimmung von **Kupfer** in Stahl stehen verschiedene Methoden zur Verfügung.

1. Die Ausfällung des in schwach salzsaure Lösung gebrachten Cu durch H_2S.

2. Die Fällung des Cu nach Reis durch sulfocarbonsaures Ammon („Stahl und Eisen", 1889, No. 8, Seite 720 und 1891, Märzheft Seite 238), wodurch das lästige Einleiten von H_2S vermieden wird.

Bei diesen beiden Methoden muss natürlich die Probelösung vollständig frei von andern in salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Körpern sein; bezw. durch die bekannten analytischen Methoden frei gemacht werden. Zum Glücke kommen solche nicht,

oder nur in minimalen Mengen in Eisen- bezw. Stahlsorten vor, jedoch muss bei der Lösung der Probe in Salzsäure stets auf den eventuell CuS enthaltenden Rückstand Bedacht genommen werden.

3. Als selbständige oder controlirende Bestimmung nach der Fällung als CuS: die colorimetrische Vergleichung mit einer Normalkupferlösung. Das CuS wird in HNO_3 gelöst, filtrirt und mit NH_3 schwach überneutralisirt.

4. Die elektrolytische Methode (Siehe Fresenius bezw. Classen).

Zur Methode 3 braucht man zwei aus reinstem Batteriekupfer durch Lösen in Salpetersäure und eben Ueberneutralisiren dieser Lösung mit Ammoniak (bis sich der entstandene Niederschlag eben gelöst hat, nicht weiter! da überschüssiges Ammoniak die Nüance beeinflusst) hergestellte Normallösungen, und zwar

a) mit 0,0002 g Cu in 1 ccm und

b) mit 0,002 g Cu in 1 ccm.

Die colorimetrische Methode ist ausserordentlich genau und gestattet, wenn man bei geringem Kupfergehalte 5—10 g Substanz einwiegen kann, noch einige Tausendstel Procent schnell zu bestimmen.

Man vergleiche je nach der Stärke der Lösung schwächere Lösungen in stärkeren, stärkere in geringe lichte Weite aufweisenden graduirten Röhrchen.

Ich benutze je nach Bedarf

solche mit 24 ccm Fassungsraum in 0·2 ccm getheilt, l. W. 1·5 cm
- - 16 - - - 0·1 - - - - 1·2 -
und - - 9 - - - 0·1 - - - - 0·9 -
Länge 15—16·5 cm.

Die colorimetrische Bestimmung des Kupfers geschieht in ähnlicher Weise wie die Eggertzprobe. Man verdünnt die Probe mit Wasser bis zu gleicher Färbung.

Gewogen kann das Cu endlich werden:

a) als Schwefelkupfer,

b) als Kupferoxyd (z. B. durch nicht zu starkes Erhitzen des CuS im Porzellantiegel, bei Luftzutritt, erhalten). Das aus Kupfernitrat durch Eindampfen und langsam gesteigertes Erhitzen erhaltene CuO ist wegen des dabei auftretenden Spratzens schwer ohne Verlust zu erhalten.

c) Als durch Reduction des CuO im Wasserstoffstrome oder durch Kalilauge gereinigtes Leuchtgas erhaltenes metallisches Cu, welches erstere jedoch aus Gasometer unter Druck zu brauchen ist, da der übliche Leitungsdruck sich als zu gering erweist.

Man hat so, wenn das Cu z. B. zuerst mit aller Genauigkeit als

CuS bestimmt war, noch 3 Controlphasen in der Hand; indem man das CuS erst unter Luft- oder Sauerstoffeinwirkung verbrennt und wiegt, dann unter H oder Leuchtgaseinwirkung zu Cu reducirt und als solches wiegt und endlich dieses in HNO_3 löst, mit NH_3 eben überneutralisirt und colorimetrisch bestimmt.

Es geben sich so, durch die mehrfache Controle, wenn die Umwandlungszahlen nicht annähernd gleich den nach der Theorie berechneten Werthen entsprechen, leicht etwaige Verunreinigungen zu erkennen.

Die Kohlenstoffbestimmung in Stählen bis zu 4 Proc. Cu und bei etwa 0,4 Proc. C-Gehalt kann eben noch mittelst der Eggertz'schen colorimetrischen Methode gemacht werden; obwohl bei dem genannten Gehalte an Kupfer die Farbenvergleichung gegen die in diesem Falle bedeutend sicherere nasse Verbrennung (nach vorheriger Zersetzung mit Kupferammonchlorid) schon um etwa 0,04 Proc. C zu nieder ausfiel.

Mn und Si können wie gewöhnlich ermittelt werden.

Im Uebrigen verweise ich noch auf meine Originalabhandlungen in Chem. Z. 1889, No. 35 und in Dingler's polytechn. Journ. **274**, 413 und **275**, 91; sowie auf die von Arnold in Biedermann's Jahrbuch 1881—1882, S. 21 und von J. Widmer in Chem. Z. 1890, No. 19 angeführten Thatsachen.

Die übrigen Metalle.

(Enthaltend die wichtigeren trockenen und nassen hüttentechnischen Probirmethoden.)

Von

C. A. M. Balling,

Oberbergrath, Professor für Probir- und Hüttenkunde an der k. k. Bergakademie in Pribram.

1. Silber.

Die sowohl für ärmere wie für reichere Substanzen anwendbare Probe auf trockenem Wege auf Silber ist die **Cupellationsprobe.** Dieselbe besteht aus zwei Operationen, dem Eintränken oder Ansieden und dem Abtreiben, wovon die erste die Extraction des Silbers aus dem zu untersuchenden Körper durch Blei, die zweite die Abscheidung des Bleies vom Silber zum Zwecke hat.

Die Cupellationsprobe wird folgendermaassen ausgeführt: Man bringt in den Ansiedescherben etwa ein Drittel (5—7 g) des erforderlichen granulirten Bleies, darauf die genau abgewogene Menge der Probesubstanz, mengt beide in dem Scherben mit einem Glasstab gut durcheinander, bedeckt gleichmässig mit zwei Drittel (10—15 g) des zurückbehaltenen granulirten Bleies und giebt, wenn strengflüssige Gangarten anwesend sind, etwas Boraxglas und bei Gegenwart von viel Quarz auch etwa 0,5 g Bleiglätte zu, welche letztere silberfrei sein muss. Je nach der Menge der in dem zu untersuchenden Körper anwesenden fremden Beimengungen wird der Bleizusatz bestimmt, und von der Reichhaltigkeit des Probenguts ist die Grösse der Einwage bedingt. Man wägt zur Probe bei einem Silbergehalt der Probesubstanz

unter 1 Proc. . . . . 5 g
über 1 Proc. . . . . 2,5 g

und bei einem Gehalt von mehreren Procenten Silber bloss 1,0—0,5 g ein. Es müssen stets zwei Proben, Probe und Gegenprobe, angestellt werden, und dürfen die Gewichte der erhaltenen Silberkörner nur innerhalb weniger Tausendtheile differiren.

Die vorbereiteten Proben trägt man nun in die hellroth geheizte Muffel, legt in die Muffelmündung eine Kohle vor und schliesst die Thür,

um möglichst rasch einzuschmelzen; nach etwa 10 Minuten öffnet man die Muffelthür etwas und lässt Luft zutreten. Die auf dem eingeschmolzenen Blei schwimmenden Theilchen der Probepost werden nach und nach oxydirt, die Oxyde von dem Borax und dem gebildeten Bleioxyd aufgelöst und das Silber von dem Blei aufgenommen, und wenn nach und nach in Folge fortschreitender Oxydation die Oberfläche des geschmolzenen Bleies vollständig mit Schlacke überdeckt ist, so dass kein Metallspiegel in der Mitte der geschmolzenen Massen wahrnehmbar ist, schliesst man die Muffelthür wieder, schürt die Kohlen und giebt solche nach, erhitzt etwa 5 Minuten stärker, um alles in dünnen Fluss zu bringen, und giesst schliesslich den Inhalt der Scherben in mit Kreide ausgestrichene, angewärmte Ingusse. Diese erste Arbeit heisst das Ansieden.

Sofort nach erfolgtem Austragen der Scherben setzt man in die Muffel die nöthige Anzahl Capellen ein, legt ein Stück Kohle in die Muffelmündung, schliesst die Thür und schürt die Kohlen auf, um alle Feuchtigkeit aus den Capellen auszutreiben, was man das Abäthmen der Capellen nennt. Man schlackt nun die Bleikönige aus, hämmert sie in eine rundliche Form, so dass sie keine scharfen Kanten und Ecken behalten, und wenn nach etwa 15 Minuten das Abäthmen der Capellen beendet ist und sich zwischen dem Boden derselben und dem Muffelboden kein dunkler Streifen mehr erkennen lässt, werden die Bleie mit einer Kluft vorsichtig auf die glühenden Capellen aufgesetzt, um keine derselben zu beschädigen.

Nach erfolgtem Eintragen der Bleie schliesst man die Muffelmündung, in welche man wieder eine Kohle gelegt hat, sofort, um rasch einzuschmelzen, nach etwa 10 Minuten öffnet man ein wenig die Thür und sieht nach, ob die Oberfläche der eingeschmolzenen Bleie völlig blank geworden ist, und ob das Blei treibt, und wenn dies der Fall ist, öffnet man die Muffelthür so weit, dass die Proben ruhig treiben und nicht einfrieren, d. h. nicht bis zum Erstarren abkühlen. Gegen Ende dieser zweiten Operation, welche man das Abtreiben nennt, schürt man wieder nach und schliesst die Muffelmündung mehr, weil die nun an Silber reicher gewordene Legur auf der Capelle immer strengflüssiger wird; gegen Ende bemerkt man deutlich auf der Oberfläche der immer runder werdenden Körner die Bildung von Glättaugen, das Blumen, welche untereinander netzartig verbunden über die Convexität herabsinken und von der porösen Capelle aufgesogen werden; zuletzt beobachtet man die Bildung ganz dünner Oxydhäutchen, welche in Regenbogenfarben spielen, kommen und verschwinden, und schliesslich wird das während des ganzen Treibens beständig unruhige, in stetig zitternder Bewegung sich befindende Silberkorn vollständig blank, dunkel und ruhig; das Silber blickt. Nach erfolgtem Blick öffnet man die Muffelmündung, um die Silberkörner abzukühlen, damit sie nach dem Herausnehmen nicht spratzen, d. h. damit

man nicht bei dem plötzlichen Entlassen des in hoher Temperatur von dem Silber absorbirten Sauerstoffs in Folge zu rascher Abkühlung mechanische Verluste durch Fortschleudern kleinster Silbertheilchen erleidet. Gespratztes Silber zeigt keine glatte, sondern eine zerrissene Oberfläche und mitunter entstehen hierbei blumenkohlartige Auswüchse.

Vor dem Erstarren leuchten die auf den Capellen zurückgebliebenen Silberkörner noch einmal auf; die Körner werden noch heiss mit einer kleinen Zange, der Kornzange, ausgestochen, auf der Unterseite sofort mit einer sehr steifen kurzborstigen Bürste, der Kornbürste, abgeputzt und nach dem Auskühlen zur Wage gebracht. Die Auswage geschieht bis auf Milligramme genau und wird der Silbergehalt bis auf Tausendstel von Procenten angegeben.

Man hat bei dem Abtreiben vornehmlich darauf zu achten, dass die Temperatur des Ofens nicht zu hoch sei, da man sonst grössere Verluste durch Verflüchtigung von Silber erfährt; gegen Ende des Treibens und zum Blicken aber muss die Temperatur gesteigert werden. So dargestelltes Silber ist nicht völlig rein, sondern enthält noch 0,2—0,3 Proc. fremde Beimengungen, zumeist Blei.

Die früherer Zeit übliche Münzprobe oder Feinprobe wird gegenwärtig auf trockenem Wege nicht mehr vorgenommen, alle reichen Silberlegirungen prüft man auf nassem Wege und nur ärmere, wenige Procente Silber enthaltende Leguren werden noch durch Cupellation geprüft.

Für Untersuchung der Legirungen auf Silber auf nassem Wege besitzen wir die folgenden zwei ausgezeichneten Verfahrungsarten.

1. Silberprobe nach Gay-Lussac. Dieselbe beruht auf der Ausfällung des Silbers aus salpetersaurer Lösung durch Kochsalz als Chlorsilber.

Man bedarf zu dieser Probe folgende, bei 15° C. bereitete und aufgemessene Titerflüssigkeiten:

a) Eine Normalkochsalzlösung, welche man durch Auflösen von 5,4202 g reinsten krystallisirten Steinsalzes (sogenanntes Adlersalz) zu einem Liter Flüssigkeit erhält, und welcher man dann noch 1—2 ccm Wasser zufügt. Dieselbe ist demnach nicht absolut genau normal. Es geschieht dies desshalb, weil die Lösung durch Verdunstung von Wasser ohnedies mit der Zeit ihren Titer ändert, und weil man mit dieser nur sehr unbedeutend schwächeren Flüssigkeit viel genauer arbeitet.

b) Eine Zehntelnormalkochsalzlösung, die man durch Verdünnen von 100 ccm der Normallösung zu einem Liter erhält.

Eine Zehntelsilberlösung sich zu bereiten ist, sofern man achtsam arbeitet, nicht nöthig, und das eventuelle Arbeiten damit auch nicht empfehlenswerth, weil die Endreaction weniger scharf hervortritt.

Für diese Probe soll der Silbergehalt der Probepost annähernd bekannt sein und ist es auch gewöhnlich, da meist nur Probesilber und Münzsilber

zur Untersuchung gelangen; bei Legirungen mit unbekanntem Silbergehalt kann das Resultat einer vorher angestellten Cupellationsprobe als Anhaltspunkt genommen werden.

Man verfährt bei Vornahme dieser Probe folgendermaassen: Man wägt von der zu prüfenden Legirung so viel ein, dass darin 2—3 mg Silber über 1 g enthalten sind, welches Gewicht sich nach der Vorprobe durch Rechnung ermitteln lässt; hierauf wägt man 1 g chemisch reines Silber ein, bringt beide Posten in genau bezeichnete, mit eingeriebenem Glasstopfen versehene Flaschen, fügt je 5 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. hinzu und löst im Wasserbade auf; wenn sich keine braunrothen Dämpfe mehr entwickeln, deren letzte man mit einem Blasebalg herausbläst, nimmt man die Flaschen aus dem Wasserbad, trocknet sie ab und lässt auskühlen. Man bringt nun mittelst einer Pipette in jede Flasche genau abgemessen 100 ccm der Normalkochsalzlösung hinzu, schliesst die Flaschen mit den in Wasser getauchten Glasstopfen, stellt jede Flasche, um sie vor Lichteinwirkung zu schützen, in ein Blechgehäuse und schüttelt kräftig so lange, bis die über dem abgesetzten Niederschlag von Chlorsilber stehende Flüssigkeit vollständig klar geworden ist.

Da 100 ccm der Normallösung nicht ganz 1 g Silber ausfällen, so setzt man nun mit einer Pipette in jedes der Fläschchen je 1 ccm der Zehntelkochsalzlösung zu und beobachtet, indem man die Flaschen gegen einen dunklen Hintergrund hält, ob sich in den Lösungen noch Wolken oder Trübungen von frisch entstandenem Chlorsilber zeigen, welche Reaction bei dem Zusatz der ersten Cubikcentimeter Zehntellösung, sofern die Einwagen richtig waren, in beiden Fläschchen eintreten muss, und schüttelt wieder, wie oben angegeben. Nach erfolgter Klärung der Flüssigkeiten setzt man in jedes Fläschchen wieder je 1 ccm der Zehntellösung und wiederholt dies so lange, indem man nach jedem Zusatz genügend lang und kräftig schüttelt, bis in der klaren Flüssigkeit über dem Niederschlag bei weiterem Zusatz von je 1 ccm der Zehntellösung keine Trübung mehr erfolgt. Die in jedes Fläschchen zugefügte Anzahl Cubikcentimeter Zehntellösung müssen notirt werden, die letzten Cubikcentimeter aber, welche keine Reaction mehr hervorgerufen haben, werden wieder gestrichen, und nun in folgender Weise der Silbergehalt berechnet.

Nachdem 100 ccm der Normallösung etwas weniger als 1 g Silber fällen, so ruft der Zusatz des ersten Cubikcentimeters der Zehntellösung zu der Lösung von 1 g chemisch reinem Silber jedenfalls noch eine Reaction hervor; je nach der Stärke der Normallösung wird man nun 1 oder 2 ccm der Zehntelkochsalzlösung zu der Lösung des reinen Silbers hinzuzufügen haben. Zum Ausfällen des Silbers in der Probelösung, welche mehr wie 1 g Silber enthält, waren mehrere Cubikcentimeter der Zehntellösung bis zu völliger Ausfällung des Silbers nöthig.

Angenommen, man hätte für das reine Silber 100 ccm Normal- und 2 ccm Zehntelkochsalzlösung gebraucht, so haben zusammen also 1002 ccm Zehntellösung genau 1 g chemisch reines Silber ausgefällt. Hat man nun z. B. zu der Lösung der Probepost 5 ccm Zehntellösung hinzufügen müssen und 1010 mg Probesilber abzuwägen gehabt, so ergiebt sich der Silbergehalt der Probepost aus folgenden Proportionen:

$$1002 : 1000 = 1005 : x$$
$$x = 1002{,}9$$
$$\text{und } 1010 : 1002{,}9 = 1000 : y$$
$$y = 992{,}9 \text{ Feinsilber in Procenten.}$$

Die in dieser Art auf Silber zu prüfenden Körper dürfen kein Antimon, Wismuth, Blei und Quecksilber enthalten; ein Goldgehalt ist unschädlich, weil das Gold von Salpetersäure nicht gelöst wird.

In Laboratorien und Münzämtern, wo viele derlei Proben täglich vorzunehmen sind, hat man Apparate aufgestellt, welche eine raschere Arbeit zulassen und hat man ebenso auch Schüttelapparate in Anwendung, in welchen gleichzeitig 10—12 Proben durchgeschüttelt werden können.

2. **Silberprobe nach Vollhard**[1]). Diese gründet sich auf die Zersetzung des blutrothen Eisenrhodanids durch Silbersalze, indem sich Silberrhodanid bildet. Wenn man nun in eine saure Lösung von Silber, welcher man als Indicator etwas Eisenoxydammoniakalaun zugesetzt hat, Rhodanammonium eintröpfeln lässt, so entsteht zwar bei Zusatz des Rhodanids im ersten Augenblicke eine blutrothe Färbung, dieselbe verschwindet aber bei dem Umschwenken, und diese Entfärbung erfolgt so lange, als nicht alles Silber als Rhodanid gefällt ist; ein Tropfen der Rhodansalzlösung im Ueberschuss aber färbt die über dem Silberniederschlag stehende Flüssigkeit bleibend röthlich.

Quecksilber und Palladium dürfen in der Probelösung nicht gegenwärtig sein.

Man verfährt bei dieser Probe entweder in der Art, wie bei der Gay-Lussac'schen Methode angegeben wurde, indem man die Lösung des Rhodansalzes so stellt, dass 100 ccm derselben genau 1 g Silber fällen, und sich davon eine Zehntellösung bereitet, — oder man stellt den Titer der Rhodansalzlösung auf eine Silberlösung von bekanntem Gehalt so ein, dass 1 ccm derselben 0,01 g Silber entspricht, so, dass dann bei dem Titriren mit einer in Zehntel Cubikcentimeter getheilten Bürette durch diese die Milligramme Silber leicht und sicher bestimmt werden können.

Als Reactiv empfiehlt sich vorzüglich das Rhodanammonium, wovon man 8 g in einem Liter Wasser löst und den Titer durch wiederholte übereinstimmende Versuche mit einer Silberlösung in oben angegebener

[1]) Z. anal. Ch. **13**, 171.

Art gleichwerthig stellt, welche man sich durch Auflösen von 2,5 g Silber zu $^1/_4$ l bereitet. Jeder Cubikcentimeter dieser Silberlösung entspricht 0,01 g Silber. Der Titer des Rhodanammoniums ist sehr beständig.

Directe Bestimmung des Silbers auf nassem Wege in Erzen. Dieses Verfahren lässt sich nach einer vom Verfasser[1]) angegebenen Methode sehr gut zur directen Bestimmung des Silbers im Bleiglanz auf nassem Wege benützen. Je nach dem Silbergehalt des Galenits werden 2—3 g desselben in feingepulvertem Zustande mit dem 3—4 fachen Gewicht eines aus gleichen Theilen Soda und Salpeter bestehenden Flusses in einen entsprechend grossen Porzellantiegel gebracht, dieser bedeckt, und über einer Lampe bis zum Schmelzen des Tiegelinhalts erhitzt, nach erfolgtem Schmelzen aber die Masse mit einem Glasstab gut umgerührt. Den erkalteten Tiegel bringt man sammt Glasstab in eine zum Theil mit Wasser gefüllte Abdampfschale, spült die zerfallene Schmelze in die Schale, erwärmt und filtrirt die wässrige Lösung ab. Den gut ausgewaschenen, auf dem Filter verbliebenen Rückstand spült man in dieselbe Porzellanschale zurück, setzt verdünnte Salpetersäure zu, dampft über dem Wasserbade zur Trockne, nimmt in Salpetersäure haltendem Wasser auf, erwärmt, filtrirt in einen Kolben, wäscht mit heissem Wasser gut nach, lässt erkalten und titrirt mit Rhodansalz. Bei Abwesenheit von Eisen muss etwas Ferrisulfat zugefügt werden; bei viel Eisen neben Bleiglanz erhält man eine zu stark gefärbte Lösung und die Endreaction wird undeutlich. Zum Titriren benutzt man eine Zehntelrhodansalzlösung.

D. Vitali empfiehlt zur volumetrischen Bestimmung des Silbers Ferrocyankalium unter Anwendung eines Ferrisalzes als Indicator, da erst dann eine blaue Färbung der Lösung eintreten soll, wenn alles Silber durch das Ferrocyanür gefällt ist.

Die Titerflüssigkeit erhält man durch Lösen von 9,20 g des bei 100 bis 105° getrockneten Ferrocyankaliums in einem Liter Wasser; der Wirkungswerth dieser Lösung wird in bekannter Weise festgestellt.

Nachdem Kupfer mit Ferrocyankalium ebenfalls sehr empfindlich reagirt, so sei bei Untersuchung von Silberkupferlegirungen ein anderer Indicator überflüssig, und wird in diesem Falle bis zum Eintritt einer bleibenden Braunfärbung titrirt.

Es geschieht dieses Vorschlags hier darum Erwähnung, weil bei Ausführung der Probe sich das Endresultat ganz anders ergiebt, welches diese Art der Untersuchung von Silberlegirungen als unanwendbar darstellt; wohl wird anfangs bei Zusatz des Ferrocyankaliums das Silber gefällt und die bei Zusatz des Reactivs auftretende blaue Farbe verschwindet bei dem

---

[1]) Oe. Z. **1879**, 325.

[2]) Rep. Pharm. **1890**, Bd. 46 S. 171; Chem. Z. **1890**, Rep. S. 154.

Schütteln; nach Ausfällung des Silbers aber wird Berlinerblau gefällt, welches den Niederschlag von Ferrocyansilber blau färbt, während die überstehende Flüssigkeit nach dem Umschütteln farblos erscheint. Das Eintreten einer schwachen Blaufärbung des weissen Präcipitats ist nicht genug scharf kenntlich, und hält diese Bestimmungsmethode mit dem Vollhard'schen Verfahren durchaus keinen Vergleich aus.

Wenn man den blauen Niederschlag abfiltrirt, so zeigt Salzsäure in dem Filtrat noch einen Silbergehalt an; es ist demnach die Methode der Silberfällung mit Kaliumeisencyanür unbrauchbar.

2. Gold.

In seltenen Fällen wird man Körper zur Untersuchung bekommen, welche bloss Gold (ohne Silber) enthalten, die natürlichen, Gold führenden Erze enthalten fast immer Silber (1—36 Proc. davon), auch viele Goldlegirungen sind silberhältig, und kommt es bei der Goldbestimmung daher meist auf eine Trennung des Goldes von dem beigemengten Silber an.

Die Goldprobe ist im Allgemeinen eine Cupellationsprobe, wie die auf Silber; war mit dem Golde kein Kupfer legirt (die Münzen und Probegold enthalten alle Kupfer) oder waren zugleich keine Metalle des Polyxens anwesend, so giebt das Gewicht des bei dem Abtreiben erhaltenen Goldkornes auch unmittelbar den Goldgehalt der untersuchten Substanz an. Das Ansieden und Abtreiben wird so ausgeführt, wie bei der Silberprobe angegeben wurde, nur muss wegen der grösseren Strengflüssigkeit des Goldes die Temperatur zu Ende des Treibens höher gehalten werden. Bei ärmeren Substanzen ist entweder durch Vornahme einer Concentrationsprobe der Goldgehalt einer grösseren Menge Probesubstanz in verhältnissmässig wenig Blei anzureichern, oder es werden sofort grössere Mengen derselben (bis 500 g) auf einmal unter Zuschlag von Blei, schwarzem Fluss und Glas in Tiegeln eingeschmolzen und das goldhaltende Blei abgetrieben.

Goldhältige Kiese müssen vorher abgeröstet werden.

Die Probe auf Gold ist demnach in den weitaus meisten Fällen eine combinirte trockene und nasse Probe, und wird die das Gold und Silber enthaltende Legur durch Cupellation erhalten. Für die vollkommene Scheidung des Goldes vom Silber hielt man früher das Verhältniss von 1 Theil Gold zu 3 Theilen Silber für nothwendig, und wurde desshalb für den Fall, als das angegebene Verhältniss in der Legur nicht statthatte, die nöthige (fehlende) Menge Silber zulegirt; man nannte diese Operation die Quartation. Nach späteren Untersuchungen von Chaudet und Kandelhardt gelingt jedoch diese Scheidung am besten, wenn $2^1/_2$ Th. Silber auf ein Theil Gold vorhanden sind und man die später

angegebenen Vorschriften genau einhält, wobei man noch den Vortheil erreicht, das vom Silber geschiedene Gold in fester, zusammenhängender, also leicht wägbarer Form zu erhalten.

Ist der Silbergehalt grösser als der zwei und einhalbfache des Goldes, so kann die Legur sofort der Scheidung unterworfen werden, man erhält jedoch das Gold nicht als zusammenhängendes Stück, sondern als Pulver (Staub); in sehr vielen Fällen wird aber der Goldgehalt den Silbergehalt überwiegen und dann ist eine Quartation des Goldes nicht zu umgehen, denn sie dient als Vorprobe dazu, später für die Hauptprobe das richtige Verhältniss zwischen Gold und Silber (oder einem anderen Metall statt des letzteren) behufs der reinen Abscheidung des Goldes herzustellen. Zu diesem Zweck wägt man, je nach der Farbe der zu untersuchenden Legur (bei 60 Proc. Silber neben 40 Proc. Gold ist eine Färbung der Legur nicht mehr wahrzunehmen), das gleiche bis dreifache Gewicht des bei der Cupellation erhaltenen Goldsilberkorns an reinem, goldfreiem Silber hinzu, beschickt das Ganze mit der nöthigen Menge Blei und treibt neuerdings ab. Das erhaltene Korn wird ausgeplättet, das Silber in derselben Art, wie später angegeben werden wird, weggelöst, das zurückbleibende Gold mit heissem Wasser ausgewaschen, ausgeglüht und gewogen. Das so erhaltene Gewicht dient als Anhaltspunkt für die Ausführung der Hauptprobe.

Ausführung der Hauptprobe a) bei Legiren mit Silber. Man nimmt hierzu nur die fehlerlosen, im Gewicht übereinstimmenden Körner der Cupellationsproben in einer solchen Menge, dass man voraussichtlich eine wägbare Menge Gold erhält; von schon fertigen zu prüfenden Legirungen wird 0,5 g zur Probe eingewogen, und kupferhaltende Leguren müssen vorher zur Entfernung des Kupfers mit Blei abgetrieben werden. Hierauf wägt man so viel goldfreies Silber hinzu, dass das vorher angegebene Verhältniss von $2^1/_2$ Silber zu 1 Gold nicht oder nur sehr unbedeutend überschritten wird, wobei man auf den Silbergehalt, welcher schon in der Legur enthalten ist, Rücksicht zu nehmen und um so viel weniger Silber zuzuwägen hat. Das abgewogene Silber bringt man mit den zur Probe bestimmten Körnern von der Cupellation in ein aus dünnem Bleiblech zusammengerolltes Dütchen, schliesst dasselbe und trägt zwei gleiche Posten (Probe- und Gegenprobe) in die in der Muffel bereits abgeäthmeten Capellen ein, in welche man schon etwas Blei zum Antreiben gebracht hat, worin man die Legirung zum Abblicken bringt. Nach erfolgtem Blick lässt man die Körner etwas abkühlen, damit sie nicht spratzen.

Die ausgestochenen, auf der Unterseite sauber abgebürsteten Körner werden nun mit einem polirten Hammer auf einer polirten Stahlplatte unter mehrmaligem Ausglühen ausgeplättet, die Plättchen, welche keine Kantenrisse zeigen dürfen, dann zusammengerollt, wieder ausgeglüht und in den Solutionskolben gebracht. Hierin werden sie einmal mit Salpeter-

säure von 1,2, hierauf zweimal mit solcher von 1,3 spec. Gew., jedesmal so lange (wenigstens 10 Minuten) ausgekocht, bis die rothen Dämpfe von salpetriger Säure ganz aus dem Kolben ausgetrieben sind, indem man den Bauch des Kolbens immer nur zur Hälfte füllt und die Silberlösung allemal abgiesst; schliesslich kocht man mehreremale mit schon in siedendem Zustand zugesetztem Wasser aus, bringt endlich die Röllchen in die Goldglühtiegel, saugt das über dem Golde stehende Wasser mit Fliesspapier vorsichtig ab, bedeckt die Tiegel und glüht das Gold in der Muffel aus, indem man den Tiegel von der Muffelmündung nach und nach bis an die Rückwand der Muffel vorgeschoben hat. Das gut ausgeglühte Gold wird nach dem Abkühlen gewogen.

Ueber bei dem Abtreiben des Goldes besonders zu beobachtende Vorsichtsmaassregeln siehe „Bg. und Hüttenm.'sche Ztg. 1880, 247 und 409".

b) Bei Legiren mit Cadmium[1]). Diese von mir angegebene Methode verwendet bei der Quartation statt des Silbers das entsprechende, gleiche Gewicht von Cadmium, jedoch so, dass die Gesammtmenge der fremden anwesenden Metalle (Silber und Cadmium) das Zweiundeinhalbfache des anwesenden Goldes ausmachen. Man schmilzt vorher in einem Porzellantiegel über einer Lampe ein Stückchen Cyankalium, trägt in dasselbe die zu prüfende Legur mit dem dazu gewogenen Cadmium ein und erhitzt einige Minuten weiter, wobei die im Tiegel befindlichen Metalle sehr bald einschmelzen und zu einem Korn sich vereinigen; man nimmt dann vom Feuer, lässt abkühlen, löst das Cyankalium in heissem Wasser auf und bringt das runde Korn in den Solutionskolben, worin man dasselbe zuerst mit Salpetersäure von 1,2, hierauf mit solcher von 1,3 spec. Gew. behandelt und zuletzt gut (10 Minuten hindurch) mit Wasser auskocht. Das Kochen mit Säure von 1,3 spec. Gew. muss längere Zeit, wenigstens eine halbe Stunde lang, fortgesetzt werden, und giebt man, um das Stossen der siedenden Flüssigkeit zu vermeiden, ein verkohltes Erbsenkorn in das Kölbchen. Das von fremden Metallen befreite Gold wird im Uebrigen wie oben angegeben behandelt und das ausgeglühte Gold gewogen.

Dieses Verfahren hat gegenüber dem vorstehend angeführten die folgenden Vortheile: Man erspart sehr viel Zeit und Brennstoff, da das Abtreiben bei der Quartation wegfällt, man erfährt keine Goldverluste durch Capellenzug, man kann in Porzellantiegeln viele Schmelzungen nach einander vornehmen, das Ausplätten der Goldlegur fällt fort, ein separates Abtreiben zur Entfernung des Kupfers ist nicht nöthig, und das mit dem Gold vorkommende Silber kann in der abgegossenen Flüssigkeit maassanalytisch bestimmt werden.

---

[1]) Oe. Z. **1879**, 597. Z. anal. Ch. **19**, 201. Dingl. **236**, 323.

Von Legirungen werden zur Goldprobe zwei Posten zu je 250 mg abgewogen. Die Auswage bei Gold geschieht bis auf halbe Milligramme.

Für arme Substanzen, welche das Gold (Silber) sehr ungleichförmig vertheilt enthalten, wie in Krätzen und sonstigen Abfällen, oder welche die genannten Metalle in gediegenem Zustande oder an die Salzbilder gebunden enthalten, wird die Tiegelschmelzprobe angewendet, und nimmt man je nach der Reichhaltigkeit der Probepost 50—500 g in Untersuchung.

Nach A. Görz[1]) sind nicht kohlehaltige, das Edelmetall chemisch gebunden enthaltende Probesubstanzen durch die Ansiedemethode, alle viel Kohle enthaltenden Krätzen u. dgl. durch Schmelzen in Bleitutten zu untersuchen.

3. Quecksilber.

Für dieses Metall existirt eine Probe auf trockenem Wege, welche sehr leicht und rasch ausführbar ist und für die Praxis sehr zufriedenstellende Resultate liefert.

Amalgamprobe. Dieselbe wurde von Eschka[2]) angegeben und wird folgendermaassen ausgeführt: Man wägt von armen Erzen 10 g, von 1—10 proc. Erzen 5 g, von noch reicheren blos 2 oder 1 g zur Probe ein, beschickt das feingepulverte Probirgut mit dem halben Gewicht Eisenfeile, mengt beides in einem Porzellantiegel gut durch, überstreut noch $^1/_2$—1 cm hoch mit Eisenfeile und bedeckt den Tiegel mit einem vorher tarirten Deckel von reinem Golde, in welchem eine tiefe Höhlung ausgetrieben ist derart, dass die Vertiefung nach aussen, d. i. nach oben gekehrt ist. Man füllt die Vertiefung mit Wasser und bringt den Tiegel über eine Gas- oder Spirituslampe, über welcher man etwa 10 Minuten lang erhitzt. Nach dem Erkalten nimmt man den Deckel ab, giesst das Wasser aus demselben aus und wäscht die nach innen gekehrt gewesene Convexität, an welcher sich Goldamalgam gebildet hat, mit Alkohol ab, trocknet den Deckel und wägt. Das Mehrgewicht des Deckels entspricht dem Quecksilbergehalt der Probesubstanz; der Deckel wird hierauf unter einem guten Dunstabzug ausgeglüht und zur Controle wieder gewogen.

Die Eisenfeilspäne müssen frei von Fett sein. Das Abspülen mit Alkohol hat den Zweck, den Quecksilberspiegel auf dem Golde glänzend und rein zu waschen, da er durch bituminöse Destillationsproducte matt und unansehnlich erscheint, und ohne Entfernung derselben zu schwer sein, man daher zu hohe Resultate erhalten würde.

Waren die Probesubstanzen sehr reich, so erhält man ein dünnflüssiges Amalgam, wesshalb bei dem Waschen desselben Vorsicht angewendet

[1]) Bg. u. H. Z. **1886**, 442.

[2]) Oe. Z. f. Bg. u. H.W. **1872**, No. 9.

werden muss, um nichts fortzuspülen oder zu verlieren, und empfiehlt es sich, das Abwaschen über einer Porzellanschale vorzunehmen; sollte hierbei etwas herabgefallen sein, so bringt man dasselbe in die Vertiefung des Deckels, wo es vom Golde aufgenommen wird. Es ist jedoch besser, in einem solchen Falle ein geringeres Quantum zur Probe einzuwägen, wodurch allen Nachtheilen begegnet wird.

Quecksilberproben auf nassem Wege finden keine Anwendung.

4. Kupfer.

Da die Kupferprobe auf trockenem Wege zu den ungenauesten Proben gehört, welche je im Probirwesen zur Anwendung gekommen sind, so steht dieselbe nur an wenigen Orten in Uebung; wir können hier von derselben um so eher Umgang nehmen, als wir einige vortreffliche Methoden der Kupferbestimmung auf nassem Wege besitzen, welche in neuester Zeit fast ausschliesslich Anwendung finden.

Von den maassanalytischen sind es namentlich die beiden folgenden:

1. **Kupferbestimmung mit Zinnchlorür nach F. Weil.** Die Probe gründet sich auf die grosse Geneigtheit des Zinnchlorürs, bei Gegenwart hinlänglicher Mengen freier Säure höheren Oxyden den Sauerstoff zu entziehen und dieselben zu niederen Oxydationsstufen zu reduciren. Bringt man Zinnchlorür zu einer viel freie Säure enthaltenden Lösung von Kupferchlorid, so wird dieses zu Chlorür reducirt, und die anfangs grüne Flüssigkeit wird schliesslich farblos.

$$2\,(CuCl_2) + SnCl_2 = 2\,(CuCl) + SnCl_4.$$

Man wägt je nach dem Kupfergehalt des zu untersuchenden Körpers 2—5 g davon ab, löst in Königswasser und dampft unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne; den Rückstand nimmt man in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser auf, filtrirt und verdünnt das Filtrat auf $^1/_4$ Liter, wovon 25 ccm in ein Kochkölbchen von etwa 300 ccm Inhalt abpipettirt werden. Zu diesen setzt man 10 ccm Salzsäure hinzu, worauf die blaue Farbe des Sulfats sofort in die grüne des Chlorids übergeht. (Bei Gegenwart von Eisen ist die Farbe in verschiedenen Tönen gelbgrün, je nach dem Eisengehalt.) Man bringt die Lösung zum Kochen und setzt, sobald sie in's Sieden geräth, aus einer Bürette Zinnchlorürlösung hinzu, bis die Flüssigkeit wasserhell geworden ist; der Sicherheit wegen werden jetzt noch 10 ccm Salzsäure zugesetzt, und wenn die Flüssigkeit hierauf noch einen Stich in's Grüne zeigen sollte, nimmt man diese Färbung noch mit einigen Tropfen Zinnchlorür fort.

Den Titer des Zinnsalzes bestimmt man auf eine Kupferlösung, die man erhält, wenn man 7,867 g chemisch reinen Kupfervitriol in $^1/_2$ Liter

destillirten Wassers löst, und wovon man 25 ccm, entsprechend 0,1 g Kupfer unter gleichen Verhältnissen, wie oben angegeben, titrirt.

Ist Eisen gegenwärtig, so muss dasselbe, weil es durch Zinnchlorür ebenfalls reducirt wird, vorher entfernt werden; man nimmt dann den das Kupfer und Eisen als Sulfate enthaltenden Rückstand in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser auf, filtrirt und bringt zu dem Filtrat ein Stückchen Zink, mit welchem man allenfalls unter Zufügen eines weiteren Stückchens Zink die Lösung so lange digerirt, bis alles Kupfer metallisch gefällt wurde und die Lösung farblos geworden ist. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen, das im Kolben zurückgebliebene Kupfer und Zink mit heissem Wasser nachgewaschen, das Waschwasser mit dem ersten Decantat vereinigt und darin mit Chamäleon der Eisengehalt bestimmt; das metallische Kupfer aber löst man sammt dem Zink in wenig Salpetersäure, dampft nach Zusatz von Schwefelsäure so weit ab, bis alle Salpetersäure verjagt ist und starke weisse Nebel von Schwefelsäure entweichen, fügt dann 10 ccm Salzsäure hinzu, verdünnt, bringt zum Kochen und titrirt das Kupfer.

Antimon darf neben Kupfer nicht anwesend sein, da sonst die Resultate unrichtig (zu hoch) ausfallen, Nickel und Kobalt dürfen nicht anwesend sein, weil ihre Lösungen gefärbt sind. (Wegen Gegenwart von Antimon siehe dessen „Bestimmung mit Zinnchlorür".)

2. **Kupferbestimmung mit Cyankalium nach Parkes.** Diese Methode gründet sich ebenfalls auf die leichte Reducirbarkeit, also die Entfärbung eines Kupferoxydsalzes, jedoch in ammoniakalischer Lösung durch Cyankalium.

$$4\,(Cu\,N_2\,O_6) + 8\,K\,Cy + 2\,(Am_2\,O) = 4\,(Cu\,Cy) + 8\,(KNO_3) + 2\,Am\,Cy + 2\,(Am\,Cy\,O).$$

Bei Ausführung der Probe wägt man 2 g der Probesubstanz ab, löst in Königswasser, dampft mit Schwefelsäure zur Trockne, nimmt in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser auf und filtrirt; das Filtrat versetzt man mit Ammon im Ueberschuss, filtrirt nach Absetzen des Eisenoxydhydrates ab, löst dasselbe wieder in möglichst wenig verdünnter Säure und fällt das Eisen nochmals mit Ammon, worauf man wieder filtrirt und mit heissem Wasser auswäscht. Das wiederholte Fällen und Lösen des Eisenoxydhydrates muss geschehen, weil mit demselben eine bedeutende Menge Kupfer mechanisch mit niedergerissen wird, welche man in solcher Weise extrahirt. Bei Anwesenheit von viel Eisen muss das Lösen und Fällen des Eisenoxyds ein drittes Mal vorgenommen werden; man wird immer ein blau gefärbtes Filtrat erhalten. Die das ammoniakalische Kupfersalz enthaltenden Filtrate werden vereinigt, auf $^1/_2$ Liter aufgemessen und 50 ccm der gut durchgemischten Lösung zum Titriren genommen. Man setzt so lange Cyankalium zu, bis die blaue Färbung vollkommen verschwunden und die Flüssigkeit wasserhell geworden ist.

Metalle, deren Salze in Ammoniak löslich sind, wie Zink, Mangan, Kobalt und Nickel, sowie gleichzeitig Eisenoxyd und Arsensäure, dürfen, gleichgiltig ob ihre ammoniakalischen Lösungen gefärbt oder farblos sind, nicht anwesend sein, ebenso ist die Gegenwart von Zinn und Antimon schädlich, und müssen diese Beimengungen vorher abgeschieden werden.

Zur Titerbestimmung des Cyankaliums benützt man eine Lösung von 5 g des Salzes in $^1/_4$ Liter Wasser; diese Flüssigkeit wird mit der Zeit braun und unbrauchbar, daher man nie viel davon auf einmal bereiten soll. Man stellt den Titer auf eine Kupferlösung, die man durch Auflösen von 1 g galvanisch gefällten Kupfers in Salpetersäure, Uebersättigen mit Ammoniak und Verdünnen zu 1 Liter bereitet, oder man löst 7,867 g chemisch reinen Kupfervitriol in Wasser, übersättigt mit Ammoniak und füllt auf 1 Liter auf. 100 ccm der ersteren und 50 ccm der letzteren Lösung enthalten je 0,1 g Kupfer.

Diese Kupferlösungen müssen in wohl verschliessbaren Flaschen aufbewahrt werden, da sonst Ammon daraus verdunstet und der Kupfergehalt derselben pro Volumeinheit sich dann ändert.

Da sich bei dieser Probe auch Cyanammonium bildet, welches für sich ebenso wie Cyankalium reducirend wirkt, so ist der Verbrauch an Reactiv stets etwas geringer, als er sein sollte, und liegt hierin ein kleines Remedium für die Hütte.

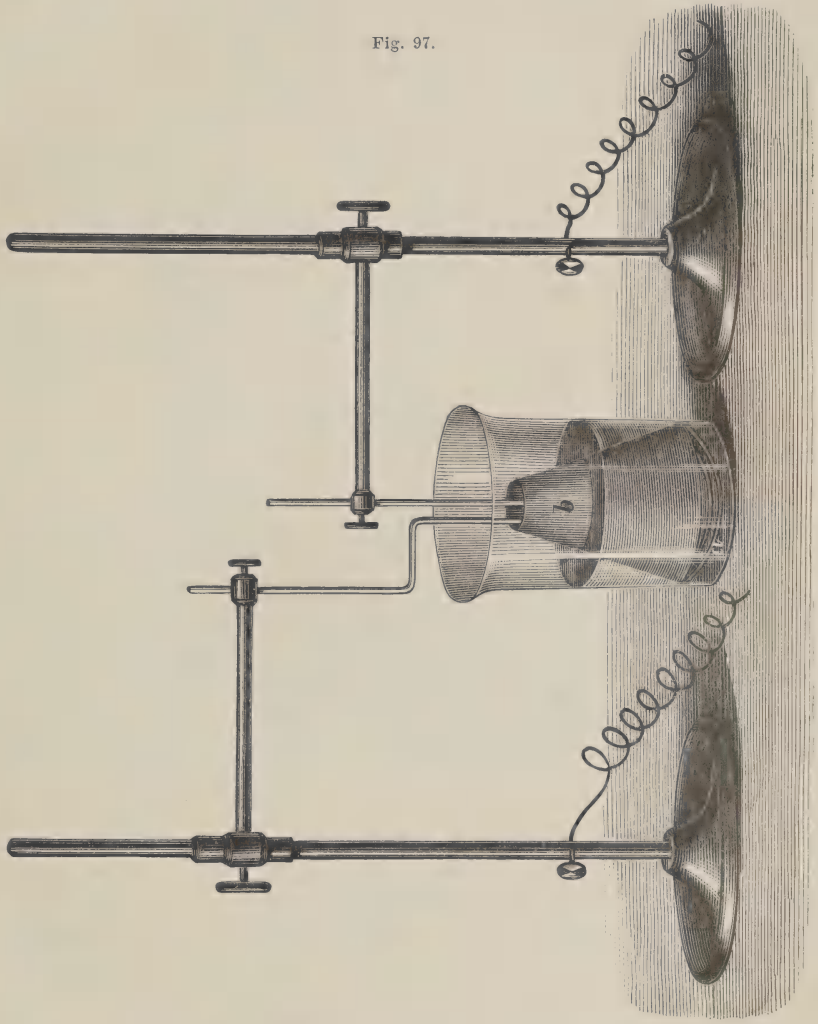
Zur Bestimmung des Kupfers in reichen Kupfererzen wird von E. Donath und R. Jeller[1]) vorgeschlagen, die fein gepulverte Probe mit dem doppelten Volum Zinkstaub zu glühen, wobei der Schwefel des Erzes von dem Zink gebunden wird. Durch verdünnte Schwefelsäure kann nun mit Ausnahme der durch Zink fällbaren Metalle, des metallischen Kupfers und der Gangart alles Uebrige weggelöst werden; den zurückgebliebenen Kupferschlamm löst man nach dem Auswaschen in verdünnter Salpetersäure, misst auf ein bestimmtes Volumen auf, hebt hiervon einen aliquoten Theil aus und titrirt denselben nach Zufügen überschüssigen Ammons mit Cyankalium.

Elektrolytische Bestimmung des Kupfers. Diese ursprünglich von Luckov angegebene Methode der Kupferbestimmung wird folgendermaassen ausgeführt: Je nach der Reichhaltigkeit des zu prüfenden Körpers werden 1—2 g davon in Salpetersäure gelöst, zur Trockne gedampft, der Rückstand in nicht zu viel, etwa 25 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht aufgenommen und die Lösung in ein Becherglas filtrirt; in dem wohl ausgewaschenen Rückstand sollen sich keine Schwefelklümpchen finden, und wenn dies der Fall sein sollte, wird der Filterinhalt getrocknet, das Filter

[1]) Rep. anal. Chem. Bd. 7, S. 34; Chem. CBl. **1887**, 152; Chem. Z. Rep. **1887**, 25.

eingeäschert, der Rückstand bis zur Verbrennung des Schwefels erhitzt und neuerdings mit Salpetersäure digerirt, um alles Kupfer auszuziehen. Man filtrirt dann wieder ab, vereinigt beide Filtrate in dem Becherglas,

Fig. 97.



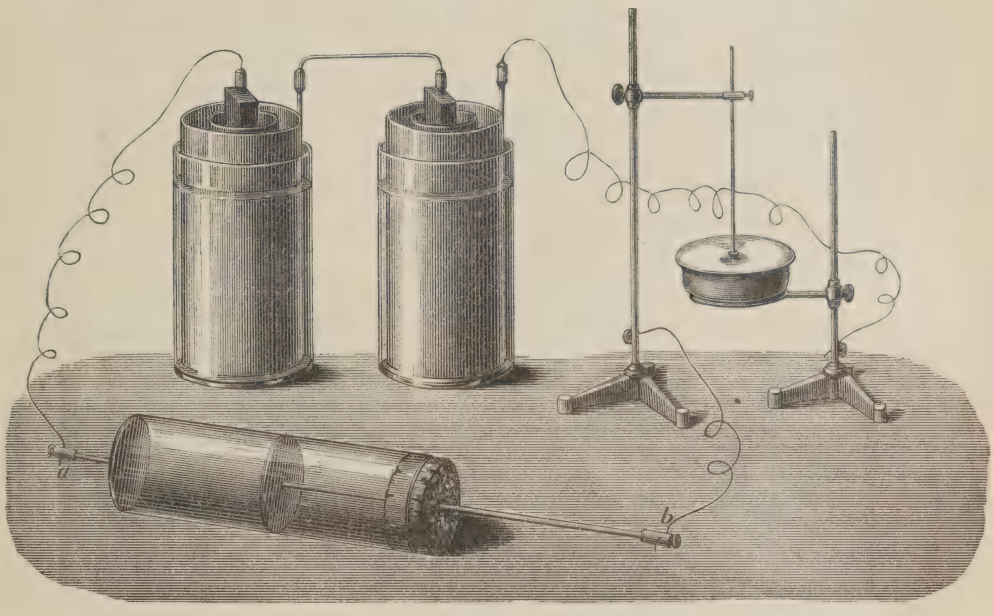
verdünnt die Lösung auf ca. 200 ccm und stellt die Platinspirale *a* (Fig. 97) in das Becherglas, deren äusserste Windung sich möglichst genau an die Innenwände des Bechergläschens am Boden anschliessen soll. Ueber dieselbe hängt man den genau tarirten Platinconus *b*, welcher zweckmässig an einigen Stellen geschlitzt ist, derart in die Flüssigkeit, dass er

blos 5—7 mm vom Boden des Bechergläschens absteht, verbindet diese beiden Elektroden, und zwar die Spirale mit dem positiven, den Conus mit dem negativen Pol einer galvanischen Batterie und lässt den Strom einwirken. Das Becherglas wird hierbei mit Glasscheiben bedeckt, in welchen Einschnitte für das Durchführen der Leitungsdrähte ausgeschliffen sind. Je nach der Stärke des Stroms und dem Kupfergehalt der Lösung bedarf die Kupferfällung verschieden lange Zeit; 12 Stunden dürften im Allgemeinen genügen. Wenn die Flüssigkeit farblos geworden und ein herausgenommener Probetropfen durch Schwefelwasserstoffwasser keine Bräunung mehr erfährt, ist die Kupferfällung beendigt, anderenfalls man noch den Strom weiter fortwirken lassen muss. Auch dadurch, dass man zu der elektrolysirten Lösung noch etwas Wasser zufügt, umrührt, und einige Zeit unter fortwährender Einwirkung des galvanischen Stroms zuwartet, ob sich nicht der Platinconus innerhalb der erhöhten Flüssigkeitsschicht noch schwach mit Kupfer beschlägt, kann man die vollendete Ausfällung erkennen. Ist diese eingetreten, so saugt man mit einer Pipette die Flüssigkeit möglichst ab, giesst dann reines Wasser auf, entfernt dasselbe in gleicher Weise und wiederholt diese Operationen so lange, bis die Waschwässer keine saure Reaction mehr zeigen. Man kann sich hierzu auch eines Trichters mit langem Halse bedienen, dessen Hals man nahe auf den Boden des Becherglases einführt, wobei man das Becherglas über eine geräumige Porzellanschale stellt und nun so lange reines Wasser durch den Trichter eingiesst, bis alle ursprüngliche Lösung daraus verdrängt ist und das zuletzt ablaufende Wasser nicht mehr sauer reagirt. Erst jetzt löst man die Klemmschrauben zu den beiden Polen, hebt den Platinconus aus, wäscht denselben in heissem Wasser, dann in Alkohol, und trocknet, indem man ihn in eine Porzellanschale stellt, die man von unten durch eine Flamme mässig erhitzt. Der völlig trocken gewordene, ausgekühlte Conus wird gewogen; sein Mehrgewicht gegenüber seiner Tara entspricht dem gefällten Kupfer. Das niedergeschlagene Kupfer wird mittelst verdünnter Salpetersäure wieder weggelöst und der Platinconus durch Waschen in heissem Wasser und Alkohol wieder gereinigt. Ein Zurückwägen desselben nach erfolgter Reinigung kann zur Controle der vorhergegangenen Wägung dienen. Das gefällte Kupfer soll rein von Farbe und völlig blank sein.

Als galvanische Elemente finden meistens die von Bunsen, Meidinger und die Modificationen des letzteren von Krüger und Pinkus, dann Thermosäulen Anwendung. Quecksilber, Antimon, Wismuth, Silber und Arsen dürfen nicht anwesend sein oder müssen vor dem Elektrolysiren entfernt werden; auch freie Salzsäure ist schädlich, Schwefelsäure nicht. Anwesendes Blei und Mangan scheiden sich am positiven Pol (Spirale) als Superoxyde ab.

Eine sehr zweckmässige Anordnung des Fällapparates wurde von A. Classen angegeben, welche in Fig. 98 dargestellt ist; dieselbe gewährt neben einfacherer Handhabung den Vortheil, dass gleichzeitig Kupfer und Blei aus derselben Lösung bestimmt werden kann, wenn man die Schale mit dem positiven, die Scheibe mit dem negativen Pol der Batterie in Verbindung bringt. Das Blei fällt in der Schale als Superoxyd nieder und kann leicht zur Wage gebracht werden. (Siehe „Classen, Quantitat. Analyse auf elektrol. Wege. Berlin 1885“.)

Fig. 98.



Einen sehr einfachen, für die Fällung und zugleich für die Wägungen sehr zweckmässigen Apparat hat L. C. Levoir angegeben; derselbe findet sich beschrieben und durch eine Zeichnung erläutert in „Elektrotechn. Rundschau“ 1888, S. 47, dann in „Ztschr. f. analyt. Chem.“ Bd. 27, 1888, S. 63.

Bestimmung des Kupfers durch Elektrolyse bei Gegenwart von Arsen[1]). Classen empfiehlt, arsenhaltige Substanzen mit Brom zu behandeln, wobei sich alles Arsen als Bromür verflüchtigen lässt; zersetzt man sodann die verbliebene Kupferbromverbindung mit Schwefelsäure, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser und fügt die nöthige Menge Salpetersäure hinzu, so kann die Lösung anstandslos elektrolysirt werden.

[1]) Ber. **1888**, 359; Chem. Z. Rep. **1888**, 67.

Hat man geschwefelte Erze zu prüfen, so lässt sich das Arsen durch wiederholtes Erwärmen mit einigen Cubikcentimetern Brom so weit entfernen, dass das Kupfer arsenfrei abgeschieden werden kann; geröstete Erze müssen aus einer Lösung von Brom in Salzsäure mehrmals abgedampft werden.

Probe zur Ermittelung der beendeten Chlorirung bei dem chlorirenden Rösten kupferhaltender Erze oder Producte. Etwa 15 g des zu prüfenden Röstguts werden mit 15 ccm Salzsäure zwei Minuten erwärmt, das Ungelöste abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, hierauf in ein Kölbchen gespült und darin mit 15 ccm Königswasser zwei Minuten gekocht; hierauf verdünnt man auf beiläufig 200 ccm, giesst die Lösung ab und übersättigt dieselbe mit Ammon. Die über dem Niederschlag stehende Lösung darf nicht mehr blau gefärbt sein, da eine Blaufärbung anzeigen würde, dass die Röstpost noch unzersetzte in Salzsäure schwer lösliche Kupferverbindungen (Schwefelkupfer) enthält, also noch nicht vollständig chlorirt ist.

5. Blei.

Die Proben auf trockenem Wege auf Blei lassen viel zu wünschen übrig; für Ausführung von Bleiproben für Erze wurde ebenfalls noch kein Verfahren auf nassem Wege aufgefunden, das zufriedenstellende Resultate liefert, wesshalb Bleiproben auf trockenem Wege sich noch erhalten haben. Dieselben sind Niederschlagsproben. Es sind hauptsächlich die beiden folgenden in Uebung.

1. **Bleiprobe mit schwarzem Fluss und Eisen in Tutten.** Man stellt in die Spur einer Tutte zuerst einen drei bis vier Millimeter starken, 3—4 cm langen Eisendraht, bringt dann 5 g des zu prüfenden Galenits in die Tutte, schüttet 15 g schwarzen Fluss darüber (giebt bei basischen Gangarten noch 2—3 g Borax zu) und auf diesen eine starke Kochsalzdecke, auf welche man ein kleines Stückchen Kohle legt, lutirt die Tutte und setzt sie endlich auf einem Untersatz in die geheizte Muffel oder in den Windofen ein. Man lässt die Proben $^3/_4$—1 Stunde im Feuer, lässt abkühlen und findet bei dem Aufschlagen der Tutte den Bleiregulus an dem zum Theil unversehrt gebliebenen Drahtstücke haften. Durch Aushämmern wird das Blei von dem Eisen getrennt, das Blei abgeputzt und gewogen.

2. **Bleiprobe mit schwarzem Fluss in eisernen Tiegeln.** 10 bis 15 g Bleiglanz werden mit schwarzem Fluss und Borax gemengt, in einen schmiedeisernen Tiegel gebracht, dieser in den Windofen eingetragen und die geschmolzenen Massen in Ingusse ausgegossen. Die nach dem Erkalten von dem Blei getrennte Schlacke wird in demselben Tiegel unter

Zugabe von etwas Potasche nochmals umgeschmolzen und wieder ausgegossen, wobei noch ein zweiter kleiner Regulus erfolgt, welcher mit dem ersten ausgewogen wird.

Man giebt die Bleihälte von 1 zu 1 Procent an; gewöhnlich sind zwischen Probe und Gegenprobe 2 (bis 3) Proc. Differenz tolerirt.

3. **Röstreductionsprobe.** Diese giebt ebenfalls ungenaue Resultate und ist für solche Erze in Uebung, welche viel fremde Schwefelmetalle enthalten; die Probepost wird vorher abgeröstet, und das Röstgut mit schwarzem Fluss, Borax und Glas unter Zufügen eines Eisendrahtes in Tutten verschmolzen.

Schwefelfreie oxydische Erze oder solche Hüttenproducte werden nur mit schwarzem Fluss reducirend verschmolzen, höchstens zur Verflüssigung strengflüssiger Gangarten Borax hinzugefügt.

Von Schlacken nimmt man, da sie stets wenig Blei enthalten, 10 g zur Probe, welche mit schwarzem Fluss und Eisen (weil sie stets Schwefelblei halten) in Tutten verschmolzen werden.

An einigen Orten ist eine combinirte trockene und nasse Probe auf Blei in Uebung; dieselbe besteht darin, dass man zunächst das Blei auf nassem Wege als Sulfat von den übrigen Metallen trennt, und den das Bleisalz enthaltenden unlöslichen Rückstand dann mit schwarzem Fluss und Eisen in Tutten verschmilzt.

Bleihälte können genau nur durch eine quantitative Analyse ermittelt werden.

4. Ein neues **docimastisches Verfahren der Bleibestimmung auf nassem Wege** wurde von C. Rössler[1]) angegeben. Dasselbe beruht auf der Ausscheidung des Bleies aus dem Bleiglanz in metallischem Zustande durch Zink bei Gegenwart von Salzsäure nach einer älteren, von Storer[2]) angegebenen Methode und Aufnahme des erhaltenen Bleischwamms von einer gewogenen Menge Wood'schen Metalls; das Mehrgewicht der neugebildeten Legur entspricht dem aufgenommenen Blei.

Man stellt sich zunächst das Wood'sche Metall dar durch nacheinander folgendes Eintragen und Schmelzen von 20 Theilen reinen Wismuth, 10 Theilen Blei, 5 Theilen Cadmium und 5 Theilen Zinn in einen zu schwacher Rothglut erhitzten hessischen Tiegel; nach gutem Umrühren streut man etwas Salmiak in den Tiegel und giesst das Metallgemisch auf einen Porzellanteller aus. Diese Legur schmilzt man unter Wasser in einer Porzellanschale um, mischt nochmals sorgfältig und taucht dann die Schale von aussen in kaltes Wasser. Der erhaltene Metallkuchen wird zerschlagen und einzelne Stückchen davon im Gewichte von etwa 2 g ab-

---

[1]) Z. anal. Ch. **24**, 1.

[2]) Chem. N. **1870**, 137; Z. anal. Ch. **9**, 514.

gewogen, die man in einer Eprouvette unter mit Salzsäure angesäuertem Wasser über einer Spiritusflamme zu einem Regulus umschmilzt.

Die Probe ist besonders dann leicht anwendbar, wenn die Probesubstanz ausser Blei keine anderen durch Zink fällbaren Metalle enthält. Man wägt so viel des Bleiglanzes ab, dass die darin enthaltene Bleimenge nicht viel mehr wie 0,5 g beträgt, bringt das abgewogene Probirgut in etwas weitere, 50—60 ccm fassende Probirröhrchen und fügt etwa die 30fache Menge des vorhandenen Schwefelbleies an Salzsäure von 1,10 spec. Gew. hinzu, erhitzt so lange, als noch eine Einwirkung der Säure wahrzunehmen ist und verdünnt sodann mit dem gleichen Volumen Wasser. Das Röhrchen stellt man in ein auf etwa 70° C. erwärmtes Wasserbad, wirft ein Stückchen Zink im Gewichte von 1 g hinein und rührt öfter um, bis das Blei ausgefällt ist. Man prüft auf die völlige Präcipitation des Bleies, indem man ein kleines Stückchen Magnesiaband von etwa 4 □mm Fläche einwirft und in dem Probircylinder herumschwenkt; verschwindet das Magnesiaband vollständig, so ist die Fällung beendet, bleibt dagegen ein auf der Oberfläche schwimmender Rückstand, so muss noch etwas Zink zugegeben werden. Man sticht nun mit Hilfe eines Glasstabes in den Bleischwamm, um sich zu überzeugen, ob nicht noch etwas ungelöstes Zink vorhanden ist, was man an dem sodann noch entweichenden Wasserstoffgas erkennt, und wenn dieses nicht mehr wahrzunehmen ist, drückt man den Bleischwamm mit dem Glasstabe etwas zusammen und giesst die Flüssigkeit ab, wobei man, wenn erdige Substanzen anwesend sein sollten, vorher etwas aufwirbelt, um diese bei dem Abgiessen grösstentheils zu entfernen. Man übergiesst den Schwamm sofort wieder mit Wasser, fügt etwas gefälltes Calciumcarbonat hinzu, damit die Flüssigkeit nur ganz schwach sauer reagire, und bringt nun einen genau gewogenen Regulus von dem Wood'schen Metall hinzu; durch Erhitzen über einer Spiritusflamme und Umschwenken bewirkt man die Aufnahme des Bleischwamms von der Legur, welche, wenn die Vereinigung vollständig erfolgt ist, durch Eintauchen des Reagircylinders in kaltes Wasser zum Erstarren gebracht, dann herausgenommen, und weil etwas weniges wasserhaltend, nochmals unter wenig angesäuertem Wasser umgeschmolzen wird. Das umgeschmolzene Korn wird dann vorsichtig, damit es nicht zackig werde oder in mehrere Stücke zerreisse, so weit erkalten gelassen, bis es beginnt, dickflüssig zu werden, und in ein mit kaltem Wasser gefülltes Röhrchen ausgegossen. Das ausgekühlte und getrocknete Korn wird gewogen und das Gewicht der hierbei verwendeten Legur von dem Gesammtgewicht in Abzug gebracht.

Bei Anwesenheit anderer durch Zink fällbarer Metalle wird die Probe umständlicher.

Eine volumetrische Bestimmung des Bleies mittelst Ferrocyan-

kalium bei Eisenchlorid als Indicator (Tüpfelprobe) wurde von Yvon[1]) angegeben; dieselbe ist hauptsächlich zur Untersuchung von Blei- und Zinnlegirungen geeignet und erfordert blos die Abwesenheit freier Salpetersäure, jedoch kann Essigsäure gegenwärtig sein.

0,5—1,0 g der Legur wird mit verdünnter Salpetersäure digerirt, nach Abscheidung alles Zinns als Oxyd die Lösung auf 40—50 ccm verdünnt, mit Aetznatron neutralisirt bis zu entstehender Trübung, diese mit Essigsäure wieder fortgenommen, die schwach saure Lösung auf 100 ccm aufgemessen und 20 ccm zum Titriren genommen. Die Resultate sind gut, wenn nicht unter $^1/_2$ Blei anwesend ist.

Als Titerflüssigkeiten dienen krystallisirtes Bleinitrat, 15,987 g davon in 1 Liter Wasser gelöst (1 ccm = 0,01 g Blei) und eine gleichwerthige Ferrocyankaliumlösung, 10,201 g des Salzes in 1 Liter Wasser. Als Indicator wird eine Lösung von 1 g Eisenchlorid in $^1/_4$ Liter Wasser verwendet.

6. Zink.

Proben für Zink auf trockenem Wege sind nicht in Uebung. Für den nassen Weg empfehlen sich die folgenden zur Anwendung:

1. **Bestimmung des Zinks mit Schwefelnatrium nach Schaffner.** Dieselbe beruht auf der Ausfällung des Zinks aus ammoniakalischer Lösung durch Schwefelnatrium; 0,5—1 g der Probesubstanz wird in Königswasser gelöst, zuviel freie Säure abgedampft, die Lösung dann verdünnt, mit einem Gemisch von einem Theil kohlensaurem Ammon mit 3 Theilen Aetzammon übersättigt, und nach Absetzen des Niederschlags filtrirt. Das Präcipitat auf dem Filter wird in verdünnter Salzsäure gelöst und nochmals mit derselben Ammoniakmischung gefällt, um das bei der ersten Fällung mechanisch mitgerissene Zinkoxyd zu extrahiren. Die vereinigten Filtrate werden auf ein bestimmtes Volum, z. B. $^1/_2$ Liter verdünnt, und 50—100 ccm davon in ein geräumiges Becherglas abpipettirt; man setzt nun aus einer Bürette so lange Schwefelnatriumlösung hinzu, bis ein aus der über dem Niederschlag stehenden klaren Flüssigkeit ausgehobener Tropfen auf Bleipapier einen braunen Fleck erzeugt.

Das Bleipapier wird dargestellt, indem man reines Filtrirpapier zuerst mit einer Lösung von Bleiacetat tränkt, abtropfen lässt und noch in halbfeuchtem Zustande in eine Lösung von Ammoniumcarbonat taucht, wo sich dann auf demselben Bleicarbonat niederschlägt. Das trocken gewordene Papier schneidet man in 5 cm breite und 10 cm lange Streifen, legt dieselben auf eine etwas grössere Glasplatte, deckt ein gleich grosses Stück reines Filtrirpapier darüber und setzt die ausgehobenen Tropfen

[1]) Journ. Pharm. chim. **1888**, Série 5, Bd. 19 S. 18; Chem. Z. Rep. **1889**, 16.

unter schwachem Andrücken des Glasstabes auf das Deckpapier auf, damit allenfalls mitgenommenes Schwefelzink von dem Filtrirpapier zurückgehalten werde und nur die Lösung mit dem Bleipapier in Berührung komme. Wenn sich bei dem Abheben des Deckpapiers auf der Unterlage ein brauner Fleck von Schwefelblei zeigt, ist die Probe beendigt.

Die Probe ist eine Tüpfelprobe, desshalb Zeit und Geduld raubend, überdies nicht hinlänglich genau; es werden bei Anwendung derselben sehr häufig bis 2 Proc. Probendifferenz tolerirt, und braucht die Vornahme der Probe die genaue Befolgung ganz besonderer, local vorgeschriebener Vorsichten.

2. **Bestimmung des Zinks mit Schwefelnatrium und Phenolphthaleïn als Indicator**[1]). Diese von mir angegebene Methode führt rascher zum Ziel und giebt genauere Resultate, verlangt auch keine Correcturen, wie die vorher beschriebenen; zu ihrer Ausführung ist eine neutrale Zinklösung nothwendig, zu deren Herstellung man sich der Rosolsäure (Corallin) bedient, welche ein ausgezeichnetes Mittel ist, saure Lösungen deutlich wahrnehmbar neutral zu stellen.

Nach Auflösung der Probesubstanz scheidet man zunächst das Zink auf analytischem Wege von den übrigen dasselbe begleitenden Metallen, indem man es schliesslich am besten aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällt; das gut ausgewaschene, rein weisse Schwefelzink löst man hierauf in nur wenig Salzsäure, kocht allen Schwefelwasserstoff fort, verdünnt dann auf etwa 150 ccm und setzt zu der sauren Lösung mittelst eines Glasstabes einen Tropfen — nicht mehr — Rosolsäure, wodurch die Flüssigkeit gelb gefärbt wird. Diese gelbe Lösung neutralisirt man nun durch vorsichtigen, zuletzt blos tropfenweisen Zusatz von Aetznatron (Aetzkali), wobei sich die gelbe Lösung zusehends entfärbt und schliesslich, wenn vollkommene Neutralität eingetreten ist, völlig klar und wasserhell wird. Trübe darf die Lösung bei dem Neutralisiren nicht werden, eine Trübung rührt von zuviel zugesetztem Alkali her, und muss durch vorsichtiges Zugeben von Säure wieder behoben werden. Die so hergestellte neutrale Lösung füllt man nun in einem Messkolben auf $^1/_4$ oder $^1/_2$ Liter auf, hebt 50 oder 100 ccm der gut durchgemischten Flüssigkeit in einen etwa $^3/_4$ Liter fassenden Titrirkolben aus, verdünnt mit ungefähr dem gleichen bis doppelten Volumen Wasser, fügt nur einige Tropfen Phenolphthaleïn hinzu und titrirt mit Schwefelnatrium von bekanntem Wirkungswerth, bis die über dem Niederschlag von Schwefelzink stehende Flüssigkeit deutlich und bleibend schwach rosa gefärbt ist. Die rothe Farbe, welche bei dem Einfallen des Schwefelnatriums jedesmal auftritt, verschwindet immer wieder nach dem Umschütteln, bis endlich, wenn alles

[1]) Chem. Z. **1883**, 453.

Zink ausgefällt ist, die Färbung stehen bleibt; dieselbe erhält sich viele Stunden unverändert und ist namentlich deutlich, wenn sich der Niederschlag abgesetzt hat, das Eintreten derselben bei dem Titriren jedoch sofort kenntlich.

Diese Zinkbestimmung ist sehr leicht und einfach vorzunehmen, sie eignet sich besonders zur Ermittelung des Zinkgehaltes in den Zinklegirungen, welche gewöhnlich ausser Zink blos durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle enthalten; nach Fällung der Metalle, der Gold-, Platin- und Silber-Kupfergruppe kann die filtrirte, durch Auskochen von Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit sofort neutral gestellt und titrirt werden, doch darf die Lösung der Legur nicht in Salpetersäure allein geschehen (bei Anwendung von Königswasser zur Lösung ist die Salpetersäure abzurauchen). Diese, sowie Essigsäure und Acetate, dann Ammoniaksalze und hauptsächlich Kohlensäure und Carbonate sind schädlich, dürfen also nicht anwesend sein. Ammoniaksalze beeinträchtigen das Resultat selbst dann wesentlich, wenn das destillirte Wasser, das man zu den Verdünnungen verwendet, nicht ganz frei davon ist. Es empfiehlt sich desshalb, das Wasser zu prüfen, indem man etwa 100 ccm davon mit 1—2 Tropfen Phenolphthaleïn versetzt und einen Tropfen Schwefelnatrium zugiebt. Nur ein solches Wasser, welches nach dieser Prüfung die rothe Farbe auch nach gutem Durchschütteln längere Zeit behält, ist brauchbar. Ich kann diese Methode für die Anwendung in der Technik bestens empfehlen.

3. **Bestimmung des Zinks aus seiner Schwefelverbindung durch Umsetzung mit Silbernitrat. Methode des Verfassers**[1]). Das durch Scheidung von den anderen Metallen auf nassem Wege erhaltene reine Schwefelzink (am besten aus essigsaurer Lösung durch Fällen mit Schwefelwasserstoff) wird abfiltrirt, gut ausgewaschen, sammt dem Filter in ein Becherglas gebracht oder vom Filter in ein solches Glas vollständig abgespritzt, und in solcher Menge mit einer neutralen Silberlösung übergossen, dass Silber im Ueberschuss vorhanden ist, worauf man etwa $^1/_4$ Stunde kocht. Da 216 Silber (in Schwefelsilber $= Ag_2S$) 65,2 Zink entsprechen, so sind für jedes Centigramm erwartetes Zink $\frac{216}{65,2} = 3,312$ cg Silber mindestens hinzuzusetzen.

Die Umsetzung des Schwefelzinks und Silbernitrats tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur deutlich wahrnehmbar ein und ist bei Kochhitze in $^1/_4$ Stunde vollständig erfolgt. Man filtrirt nun das Schwefelsilber ab, wäscht das Filter aus und bringt es sammt Inhalt in einen Kochkolben, worin man das Schwefelsilber in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. bei Siedehitze in Lösung bringt; man kocht so lange, bis keine braunen Dämpfe

[1]) Oe. Z. f. Bg. u. H.W. **1881**, 35; Z. anal. Ch. **22**, 250.

aus der Flüssigkeit mehr entweichen, verdünnt mit Wasser, lässt erkalten und titrirt mit Rhodanammonium.

Als Titerflüssigkeiten dienen die für Silberproben dargestellte Normalsilberlösung und die entsprechend gestellte Rhodanammoniumlösung. Da das Zink durch die ihm äquivalente Silbermenge gemessen wird, so ist jeder Cubikcentimeter Silbersalz (beziehentlich jedes Centigramm Silber), der zur Umsetzung gedient hat, mit 0,30185 zu multipliciren, um den Zinkgehalt der Probesubstanz zu erfahren.

Man kann diese Untersuchung als Restmethode vornehmen, wodurch man rascher zum Ziele kommt. Man setzt dann mittelst einer Pipette eine genau gemessene überschüssige Menge Silberlösung hinzu, kocht, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salpetersäure an und titrirt nach Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyd mit Rhodansalzlösung. Man bestimmt so den Rest des Silbers, welcher nicht zur Umsetzung des Schwefelzinks verwendet wurde, und erfährt letzteren durch Subtraction von der Gesammtmenge des zugesetzten Silbers. Die Berechnung geschieht, wie oben angegeben.

Bei der sub 2 angeführten Probe dürfen Metalle, welche aus ammoniakalischen oder neutralen Lösungen durch Schwefelnatrium fällbar sind, nicht anwesend sein, oder müssen vorher abgeschieden werden; zumeist wird man Kupfer und Mangan zu erwarten haben. Ersteres entfernt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, letzteres durch das Kochen der Lösung nach Zusatz von Bromwasser und Abfiltriren des Niederschlages.

4. **Bestimmung des Zinks mit Ferrocyankalium.** Eine weitere Methode, welche ebenfalls Anwendung gefunden hat, rührt von Galetti her, und beruht dieselbe auf der Ausfällung des Zinks aus saurer Lösung durch Ferrocyankalium. 0,5—1,0 g Erz werden mit Königswasser (Zinkblende blos mit Salpetersäure) in Lösung gebracht, alle Salpetersäure unter Zusatz von Salzsäure durch Eindampfen bis auf etwa das halbe Volum fortgekocht, die Lösung verdünnt, das Eisen durch überschüssiges Ammoniak gefällt, wieder gekocht und Essigsäure bis zur Lösung des Niederschlags zugefügt. Man erhält noch etwa zwei Minuten im Sieden und fällt das Eisen wieder mit Ammoniak, worauf man abfiltrirt, mit Natriumacetat auswäscht und das Filtrat schwach mit Essigsäure ansäuert. Als Titerflüssigkeit benutzt man eine Lösung von 32,485 g krystallisirtem, gelbem Blutlaugensalz in einem Liter Wasser; 1 ccm dieser Flüssigkeit entspricht genau 0,01 g Zink. Die Endreaction erkennt man an dem milchartigen Aussehen der Flüssigkeit, welche bei Ueberschuss des Ferrocyankaliums auftritt; besser jedoch benutzt man zur Erkennung der Schlussreaction eine von Fahlberg empfohlene Uransalzlösung, mit welcher man zu Ende Tupfproben vornimmt, bis von überschüssigem Ferrocyankalium ein auf einen Porzellanteller gebrachter Tropfen Uransalz braun gefärbt wird.

Für alle Zinkproben auf nassem Wege stellt man den Titer des Reactivs auf eine reine Zinklösung von bekanntem Zinkgehalt so, dass 1 ccm der Titerflüssigkeit 0,01 g metallischen Zinks entspricht.

5. **Bestimmung des metallischen Zinks im Zinkstaub** nach F. Weil[1]). Diese Methode gründet sich auf die Zersetzung einer Kupferlösung durch das metallische Zink und Bestimmung des nicht ausgefällten Antheils Kupfer durch Titriren mit Zinnchlorür.

Die Kupferlösung bereitet man durch Trocknen von chemisch reinem Kupfernitrat, hierauf folgendes völliges Ausglühen in einem Platintiegel und Abwägen von 12,519 g des reinen Oxyds, welches man in wenig überschüssiger Salzsäure löst und die Lösung zu 1 Liter verdünnt; dieselbe enthält in 10 ccm 0,1 g reines Kupfer. 50 ccm dieser Kupferlösung werden in eine Platinschale gebracht, mit Ammoniak bis zu einer entstehenden, ganz geringen Trübung neutralisirt, wobei die Lösung noch ganz schwach sauer reagirt, und 0,4 g des Zinkstaubes hinzugefügt; man stellt auf das kleine Häufchen in der Schale einen zu einer Spirale gewundenen Platindraht, dessen gerades Ende behufs leichten Umrührens man aus der Flüssigkeit herausragen lässt. Die Fällung ist binnen 10 Minuten beendet; man erkennt dies durch Eintauchen eines Platindrahtes, mit welchem man den am Boden der Schale gebliebenen unlöslichen Rückstand berührt, wobei der Draht blank bleiben muss. Man nimmt sodann die Drahtspirale heraus, spült sie in die Schale ab, setzt tropfenweise Essigsäure zu, bis die Lösung über dem gefällten Kupfer klar geworden ist, decantirt dieselbe ab, wäscht das Kupfer mit destillirtem Wasser, vereint die Waschwässer mit dem Decantat, mischt und misst die Flüssigkeiten auf ein bestimmtes Volum auf, und titrirt einen aliquoten Theil davon mit Zinnchlorür (siehe S. 898), nachdem man vorher genügend concentrirte Salzsäure zugefügt hat. Der gefundene Kupfergehalt wird von 0,5 g in Abzug gebracht; der Rest ist die dem metallischen Zink entsprechende Kupfermenge, welche mit 1,0236 multiplicirt, dem gesuchten Gehalt an metallischem Zink entspricht.

Alle Methoden, welche auf der Ausfällung eines anderen Metalls durch das Zink der Poussière beruhen, sind mit einer Fehlerquelle behaftet; der Zinkstaub enthält nämlich fast immer geringe Mengen an Eisen und Cadmium, welche ebenso reducirend wirken wie das Zink, und es fallen demnach die Resultate zu hoch aus. Wenn man Eisen und Cadmium abscheidet, so fallen die Resultate ebenfalls noch zu reich aus, da auch der als Oxyd vorhandene Zinkgehalt als metallisches Zink bestimmt wird. Wo es sich nur darum handelt, die reducirende Wirkung des Zinkstaubes zu ermitteln, fällt eine geringe Verunreinigung desselben durch

[1]) C. r. 22. Nov. 1886.

Eisen oder Cadmium nicht in's Gewicht. Es wird nun zur genauen Untersuchung des Zinkstaubs von W. Minor[1]) die folgende Modification des von Drewson[2]) angegebenen Verfahrens empfohlen.

30 g reines krystallisirtes Kaliumbichromat werden in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und zu 1 Liter aufgemessen; ebenso werden 150 g Ferrosulfat und 75 g Ammoniumsulfat in Wasser gelöst, die Lösungen gemischt, mit 100 ccm concentrirter Schwefelsäure versetzt und das Ganze ebenfalls auf 1 Liter gebracht.

Den Titer dieser Lösungen stellt man auf absolut reinen Zinkstaub, den man sich bereitet, indem man chemisch reines Stangenzink auf einer starken Feile von bestem Stahl zerreibt; der Eisengehalt in dieser Art erhaltenen Staubs beträgt blos wenige Tausendstel Procente und kann vernachlässigt werden.

Bei der Titerstellung dient Ferridcyankalium als Indicator; man stellt den Titer gleichwerthig. Man wägt 1 g des reinen Zinkstaubs ab, bringt denselben in ein Becherglas, setzt 60 ccm der Chromatlösung zu, verdünnt mit Wasser, und lässt aus einer Bürette unter stetem Umrühren 20 ccm verdünnte Schwefelsäure zufliessen. Der Zusatz dieser Säure ist so zu reguliren, dass die ganze Operation in etwa 20 Minuten beendet ist; man fügt dann noch etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu und misst die nicht reducirte Menge des Chromats mit der Ferroammoniumsulfatlösung zurück.

Man bestimmt nun auch den Wirkungswerth der beiden Lösungen einander gegenüber und berechnet dann wie folgt: Bei der Titerstellung hätte man gefunden, dass 28 ccm Chromatlösung 36 ccm der Eisensalzlösung entsprechen, bei dem Versuch mit reinem Zink hätte man 15 ccm Eisensalzlösung zum Zurücktitriren gebraucht; da man nun 60 ccm (siehe oben) der Chromatlösung in Verwendung nahm, so wurden 60—15 = 45 ccm zur Reduction verwendet, welche 100 Proc. Zink entsprechen. Bei dem Versuche mit dem zu probirenden Zinkstaub hätte man z. B. zur Reduction 41 ccm Chromatlösung gebraucht; der geprüfte Zinkstaub enthält demnach

$$45 : 100 = 41 : x$$

$x = 91{,}11$ Proc. Zink in metallischem Zustande.

Es ist in diesem Resultat jedoch das metallische Eisen und Cadmium mit inbegriffen. Will man nun blos den Zinkgehalt kennen, so müssen Eisen und Cadmium analytisch ermittelt, und weil sie vorher als Zink bestimmt wurden, auf solches umgerechnet und die Summe beider Verunreinigungen von dem gefundenen Gehalt in Abzug gebracht werden.

---

[1]) Chem. Z. **1890**, 1142.

[2]) Z. anal. Ch. Bd. 19 S. 50.

Die Analyse hätte z. B. ergeben 0,1 Proc. Eisen und 1,5 Proc. Cadmium. Mit Hilfe der Atomgewichte findet man nach

$56 : 65 = 0{,}1 : x \quad x = 0{,}116$ Zink für das Eisen und
$112 : 65 = 1{,}5 : y \quad y = 0{,}870$ - - - Cadmium,
zusammen $x + y = 0{,}986$ Zink für beide Metalle,

und der richtige Zinkgehalt stellt sich somit gleich

$$91{,}11 - 0{,}986 = 90{,}127 \text{ Proc.}$$

7. Antimon.

Die **Antimonproben auf trockenem Wege** scheiden sich in die Probe auf Antimonium crudum und in die Probe auf Antimonii regulus. Erstere ist eine Saigerprobe, letztere wird ebenso wie eine Bleiprobe ausgeführt. Beide dürften dermalen kaum mehr irgendwo im Gebrauch stehen.

Eine **sehr gute Antimonprobe auf nassem Wege** wurde uns von F. Weil[1]) angegeben. Das Antimon muss als Antimonsäure in Lösung sein, als Indicator bei der Probe dient Kupferchlorid, die Antimonsäure wird durch Zinnchlorür früher reducirt, als das Kupferchlorid; wenn demnach die grüne Flüssigkeit farblos geworden ist, so ist der Versuch beendigt.

Je nach der Reichhaltigkeit der Probesubstanz werden 2—5 g davon in Königswasser gelöst, überschüssige Salzsäure zugefügt, und aus einer Bürette einige Tropfen Kaliumpermanganat bis zu bleibender schwach rosa Färbung der Flüssigkeit zutröpfeln gelassen; man kocht hierauf so lange, bis die rosa Farbe wieder verschwindet und die entweichenden Dämpfe Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläuen. Die Lösung enthält das Antimon nunmehr blos als Antimonsäure; man verdünnt dieselbe auf $^1/_4$ Liter mit einer wässrigen Lösung von Weinsäure, hebt 10 ccm zur Probe aus, bringt sie in einen Kolben von etwa $^1/_4$ Liter Inhalt und fügt eine gemessene Menge einer Kupfervitriollösung von bekanntem Kupfergehalt hinzu. Dieses Gemisch wird zum Sieden erhitzt, 25 ccm concentrirte Salzsäure hinzugegeben und nun mit Zinnchlorür bis zur völligen Entfärbung der Flüssigkeit titrirt (siehe „Kupfer“). Der Wirkungswerth auf das Kupfersalz muss bekannt sein; nachdem man nun von dem Gesammtverbrauch an Reactiv die dem Kupfer entsprechende Anzahl Cubikcentimeter in Abzug bringt, ergiebt das Plus verbrauchten Reactivs das dem Antimon entsprechende Volumen. Berechnet man das diesem Volumen

[1]) Z. anal. Ch. **17**, 438.

entsprechende Kupfer und multiplicirt mit 0,96214, so erhält man als Product den Antimongehalt der Probesubstanz, demnach:

$$Sb\,Cl_5 + Sn\,Cl_2 = Sb\,Cl_3 + Sn\,Cl_4$$

und $2\,(Cu\,Cl_2) + Sn\,Cl_2 = 2\,(Cu\,Cl) + Sn\,Cl_4$.

entspricht ein Aequivalent Antimon zwei Aequivalenten Kupfer, also

$$\frac{Sb}{2\,Cu} = \frac{122}{126{,}4} = 0{,}96214.$$

Gleichzeitige Anwesenheit von Eisen und Kupfer können mittelst Zinnchlorür sehr rasch und scharf bestimmt werden. Man löst in Königswasser auf, trennt die Metalle durch Schwefelwasserstoff, filtrirt, oxydirt das Filtrat mit Kaliumchlorat, setzt Salzsäure zu und titrirt das Eisen.

Die gefällten Schwefelmetalle löst man in Königswasser, dampft stark ein, setzt noch Salzsäure hinzu, einige Tropfen Permanganat etc. (wie oben) und titrirt Kupfer und Antimon zugleich; die Flüssigkeit lässt man in einer Porzellanschale über Nacht stehen, wobei das Kupfer allein wieder oxydirt wird, und titrirt des andern Tags blos das Kupfer. Die Differenz an Reactivverbrauch entspricht dem Antimon.

8. Zinn.

In der Hüttentechnik stehen die folgenden beiden Probirmethoden auf trockenem Wege im Gebrauch.

1. **Deutsche Zinnprobe.** 3—5 g der Probepost werden mit dem gleichen Gewicht eines aus gleichen Theilen Flussspath und Kalk bestehenden Gemenges beschickt, die beschickte Post in einen Kohlentiegel gebracht und in einem Windofen 1—¾ Stunden, schliesslich bei bis zu Weissglut gesteigerter Temperatur geschmolzen.

2. **Cornische Zinnprobe.** Man wägt 30 g rohes Erz mit der gleichen Menge Anthracitpulver, dann Borax und Flussspath, schüttet das Gemenge in einen Graphittiegel und schmilzt im Windofen ein; wenn alles gut fliesst, rührt man mit einem eisernen Stäbchen um, erhitzt noch 10 Minuten lang stark, und giesst die flüssige Masse in einen Inguss aus.

Wenn die Schlacken Zinnkörner eingeschlossen enthalten, so werden die Schlacken zerrieben, das Zinn aus dem Pulver abgeschlämmt und getrocknet und mit dem Regulus verwogen.

Probe und Gegenprobe dürfen nicht über 1 Proc. differiren, die Körner müssen rein weiss und dehnbar sein, und sollen vom Magnet nicht angezogen werden. Gelbe, spröde, nicht glatte oder nicht runde Könige zeigen immer ein unreines Zinn an.

Da die Zinnerze häufig sehr arm sind, so müssen solche vor Anstellung der Probe durch Schlämmen angereichert und das Proberesultat auf die ganze unaufbereitete Masse bezogen werden.

Für Untersuchung von Zinnerzen (Zinnstein) auf nassem Wege ist die Methode zur Aufschliessung, welche Hampe[1]) angegeben hat, sehr empfehlenswerth und leicht ausführbar. Man wägt das höchst fein zerriebene Mineral in einem Porzellanschiffchen ab, bringt dasselbe, um ein Anbacken des Schiffchens an das Glas zu verhüten, auf einem untergeschobenen Platinblech in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase, und leitet unter Erhitzen des Glasrohres zum Glühen 1—2 Stunden lang reines trockenes Wasserstoffgas hindurch. Nach dem Erkalten behandelt man den Rückstand im Schiffchen mit verdünnter Salzsäure unter gelindem Erwärmen, filtrirt, wenn nöthig, und bestimmt das Zinn nach einer der bekannten Methoden. Ein ungelöst gebliebener Rückstand kann durch nochmaliges Glühen in Wasserstoffgas auf einen Rückhalt an Zinn geprüft werden; bei richtiger Arbeit wird sich ein solcher nicht finden.

9. Nickel und Kobalt.

Die Nickelprobe auf trockenem Wege dürfte gegenwärtig nur äusserst selten in Anwendung stehen und ist auch sehr schwierig gut durchzuführen.

Die **Kobaltprobe auf trockenem Wege, Smalteprobe**, bezweckt die Ermittelung der färbenden Kraft eines Erzes und die Aufsuchung der Umstände, unter welchen die schönste und reinste Farbe erzeugt werden kann.

Man wägt mehrere Posten à 2—3 g von der Probesubstanz ab, und belässt eine Post roh, die andern aber röstet man derart, dass je eine Post eine Viertelstunde länger im Feuer verbleibt als die vorhergehende, eine Post jedoch wird todtgeröstet. Von jeder gerösteten Post werden nun kleine Mengen von etwa 0,5 g mehrmals abgewogen, und jedes Halbgramm mit einer anderen Menge sehr fein verriebenen, reinen metallfreien Quarzes, z. B. der doppelten, vierfachen etc. selbst bis zehnfachen Menge davon gemengt; es wird jeder Post noch das halbe Gewicht des Gemenges an reiner Potasche zugegeben, alles gut gemischt, in kleine Thontiegel gebracht und geschmolzen. Wenn der Inhalt der Tiegel ruhig fliesst, nimmt man mit einer Zange etwas des Glases heraus, schreckt in Wasser ab, stösst (nicht zerreibt) in einem Stahlmörser, siebt das Pulver ab und vergleicht es nun auf reinem weissen Papier mit Musterfarben. Je mehr Quarz eine Probe verträgt, um einen bestimmten Farbenton zu erzeugen, um so mehr Kobalt ist in derselben enthalten.

Neben der eben beschriebenen Untersuchung auf die tingirende Kraft der Probesubstanz — Probe auf die Farbenintensität — hat man noch die Probe auf die Reinheit des Farbentons vorzunehmen. Zu

[1]) Chem. Z. 1887, 19.

dieser Prüfung nimmt man für jede Probepost nur das dreifache Gewicht derselben an Quarz und das halbe Gewicht des Gemenges an Potasche, welche Beschickung in gleicher Art, wie vorher angegeben, geschmolzen und eben so auch davon Probe genommen wird. Da die Reinheit des Farbentons von der gleichzeitigen Anwesenheit einiger Metalloxyde neben Kobalt (Nickel, Kupfer, Eisen, Mangan, selbst Erden) sehr beeinflusst wird, erfährt man durch diese zweite Probe den bei Verarbeitung der Erze einzuhaltenden Röstgrad, bei welchem die anwesenden schädlichen Beimengungen den geringsten Einfluss auf die Schönheit der Farben nehmen.

Elektrolytische Bestimmung von Kobalt und Nickel. Auf nassem Wege ist dies gegenwärtig die beste Bestimmungsmethode. 1—2 g des zu prüfenden Materials werden in Königswasser unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst und zur Trockne gedampft, der Rückstand genau so behandelt, wie bei der elektrolytischen Bestimmung des Kupfers angegeben wurde, und wenn dieses anwesend ist, dasselbe auch zuerst in jener Weise abgeschieden. Nachdem dies geschehen, wird die verbliebene Lösung unter Zusatz einiger Cubikcentimeter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, der Rückstand in heissem Wasser aufgenommen und Eisen durch möglichst wenig Ammoniak abgeschieden (bei Gegenwart von viel Eisen muss der Niederschlag gelöst und wieder gefällt werden); dem Filtrat werden noch 10—15 ccm Ammoniak zugefügt, und die ammoniakalische Lösung nun in dem Fig. 97 dargestellten Apparat der Elektrolyse unterworfen.

Wenn alles Nickel und Kobalt ausgefällt ist (man prüft einen herausgehobenen Tropfen der elektrolysirten Flüssigkeit mit Schwefelammonium), verfährt man wieder, wie bei „Kupfer“ angegeben, und wägt schliesslich den Platinconus. Das Nickel und Kobalt setzen sich im Innern des Platinconus ab.

Um nun die Menge des Kobalts zu bestimmen, löst man die Metalle von dem Platinconus mit verdünnter Salzsäure fort, fällt das Kobalt in dieser Lösung mit Kaliumnitrit, löst den abfiltrirten, gewaschenen Niederschlag in wenig Salzsäure wieder auf, übersättigt mit Ammon und unterwirft nun diese Flüssigkeit der Elektrolyse, wodurch der Kobaltgehalt bestimmt wird. Der Nickelgehalt ergiebt sich aus der Differenz der beiden letzten Wägungen.

Enthielt die Probesubstanz viel Eisen und musste bei Abscheidung desselben mehrmals das Eisenhydroxyd gelöst und wieder gefällt werden, so enthält die Lösung in Folge dieser Operationen viel Salmiak, welcher die Ausfällung des Kobalts und Nickels hindert; in diesem Fall muss die von der Scheidung des Eisens verbliebene Flüssigkeit abgedunstet und der Rückstand erhitzt werden, um den grössten Theil des Ammoniaksalzes zu verflüchtigen.

10. Wismuth.

Die **trockene Probe auf Wismuth** wird wie die Bleiprobe in Tutten vorgenommen und leidet ebenfalls an allen den dort genannten Uebelständen. 5 g Erz werden mit 15 g schwarzem Fluss und 5 g Boraxglas, und wenn das Erz auch Schwefelwismuth enthält, unter Zugabe eines Eisendrahtes in Tutten verschmolzen.

11. Uran.

Technische Probe auf Urangelb. 5 g des Erzes werden mit Salpetersäure aufgeschlossen, wobei man einen grossen Ueberschuss an Säure möglichst vermeidet. Die Lösung wird ohne abzufiltriren mit Soda übersättigt, gekocht, filtrirt und der Rückstand gut ausgewaschen; in dem Filtrat wird Urangelb durch Aetznatron gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, von dem Filter getrennt, das Filter verascht, der Niederschlag dazu gegeben, ausgeglüht, nach dem Erkalten auf ein Filter gebracht, auf diesem mit warmem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen. 100 Gewichtstheile des Uransalzes enthalten 87,68 Procent Uranoxyduloxyd.

In Salzsäure gelöst darf die Farbe nicht stark brausen und muss sich darin klar lösen, die saure Lösung muss mit Ammon neutralisirt nach Zufügen von überschüssigem Ammoniumcarbonat wieder vollständig klar werden, bei dem Erwärmen darf sie sich nicht trüben, und Schwefelwasserstoff darf in der sauren Lösung keinen Niederschlag hervorrufen.

12. Mangan.

In neuerer Zeit, seitdem das Mangan in der Hüttentechnik und Metallindustrie so ausgebreitete Anwendung gefunden hat, ist ein rasches Verfahren zur Bestimmung des Mangangehaltes in Erzen und Legirungen von Wichtigkeit. Die meisten Manganbestimmungsmethoden, deren es schon eine stattliche Anzahl giebt, gehören mehr der rein analytischen Chemie an, und müssen wir von der Mittheilung derselben hier absehen (vgl. Artikel Eisen).

Auf den Eisenhütten stehen ausser jenen die folgenden beiden Verfahren in Uebung zur Bestimmung des Mangans in Eisensorten.

Auf der Martinhütte in Graz benutzt man die von der Eggertz'schen Kohlenstoffprobe erhaltene Eisenlösung, die man mit Mennige einige Minuten kocht, etwas verdünnt, über Asbest filtrirt und mit Ferrosulfat titrirt.

Auf den Eisenwerken in Ohio[1]) (Nordamerika) wird folgendes Ver-

[1]) Bg. u. H. Z. **1882**, 417.

fahren als Betriebsprobe benutzt. Man löst von der zu untersuchenden Substanz 0,2 g in einem mit Marke versehenen 100 ccm fassenden Kolben mit 10—15 ccm Salpetersäure auf, lässt abkühlen, verdünnt, füllt, ohne zu filtriren, mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf und mischt gut durch; 10 ccm dieser Lösung = 0,02 g Eisen werden in ein Becherglas überfüllt, zum Sieden erhitzt und überschüssiges Bleihyperoxyd hinzugefügt. Nach gutem Durchschütteln erwärmt man wieder, lässt abkühlen, filtrirt über Asbest in eine in Zehntel Cubikcentimeter getheilte Messröhre, und vergleicht darin mit 2—4 ccm einer in einer gleichen Röhre befindlichen Normalflüssigkeit, indem man die Probelösung so lange mit destillirtem Wasser verdünnt, bis beide Lösungen gleiche Farbentöne zeigen.

Bedeuten a die Anzahl der zur Vergleichung genommenen Cubikcentimeter Normallösung, b die Anzahl Cubikcentimeter der gleich stark gefärbten verdünnten Probelösung und c die Menge der zum Versuch genommenen Probelösung, so ergiebt sich der Mangangehalt x des Eisens (Flussstahls) aus der Formel

$$x = \frac{a}{b} \cdot c \cdot 0{,}25 .$$

Bei sehr geringem Mangangehalt der Probesubstanz wägt man das 2- oder 3fache von 0,2 g ein und hat dann x durch 2, beziehentlich 3 zu dividiren.

Diese Probe eignet sich am besten für Eisensorten, die nicht viel über 2 Procent Mangan enthalten; für höhere Manganhälte entspricht die Probe weniger. Zur Vergleichung benutzt man als Normalflüssigkeit die Auflösung von 0,0718 g Kaliumpermanganat in $^1/_2$ Liter Wasser; jeder Cubikcentimeter derselben enthält 0,00005 g Mangan.

Für **Bestimmung des Mangans in Erzen** (vgl. auch S. 834) empfehlen sich die folgenden Methoden.

A. Nach Vollhard[1]). 2 g fein gepulvertes Erz werden mit einem Gemisch von 3 Volumtheilen verdünnter Schwefelsäure (1,13 spec. Gew.) und 1 Volumtheil Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. in Lösung gebracht und zur Trockene gedampft. Der Rückstand wird mit Salpetersäure digerirt, dann mit Wasser verdünnt und die Lösung in einen Halbliterkolben gespült, der Säureüberschuss hierauf durch Zugabe von Aetznatron oder Natriumcarbonat neutralisirt und das Eisenoxyd sodann mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd gefällt, welches man unter Umschütteln so lange zusetzt, bis die über dem dunklen Niederschlag stehende Flüssigkeit milchig getrübt erscheint. Nach beendeter Ausfällung verdünnt man bis zur Marke, lässt absetzen und filtrirt durch ein trockenes Filter. Von dem klaren Filtrat misst man 100 ccm in ein Kochkölbchen ab, setzt

[1]) Dingl. **235**, 387; Bg. u. H. Z. **1880**, 150.

einen Tropfen blos von Salpetersäure zu, erwärmt bis nahe zum Sieden und titrirt nun mit Chamäleonlösung bis zum Eintritt einer blassrothen Färbung der Flüssigkeit, worauf man nochmals erwärmt und umschüttelt, um zu sehen, ob die Färbung bleibend ist. Sollte jetzt Entfärbung eintreten, so wird weiter titrirt.

Vollhard empfiehlt eine jodometrische Titerstellung des Chamäleons. 10 ccm einer fünfprocentigen Jodkaliumlösung werden mit 150—200 ccm Wasser verdünnt, 4—5 Tropfen Salzsäure zugesetzt und unter Umrühren 20 ccm des Chamäleons zulaufen gelassen; das frei gewordene Jod wird mit Natriumhyposulfit titrirt.

B. Nach Hampe[1]) zersetzt man 1 g der Probesubstanz in einem grösseren Kolben mit langem Halse mit Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. und fällt das Mangan aus der sehr concentrirten Lösung durch Kaliumchlorat als Superoxyd, indem man etwa 10 g dieses Salzes in festem Zustande in 2—3 Portionen nach je etwa 10 Minuten zufügt; hierauf erhält man die Lösung noch längere Zeit im Sieden, verdünnt mit heissem Wasser, filtrirt über Asbest ab und bringt den Niederschlag sammt dem Asbest unter Zugabe einiger Körnchen Natriumbicarbonat in denselben Kolben zurück, in welchem man die Lösung und Fällung vorgenommen hat. Man setzt nun verdünnte Schwefelsäure und eine gemessene Menge Ferroammoniumsulfatlösung hinzu, erwärmt im Sandbad bis zum Verschwinden des dunkelbraunen Niederschlags, lässt abkühlen und titrirt mit Chamäleon den Ueberschuss des zugefügten Ferrosulfats zurück. Man wägt für die Titerflüssigkeiten zweckmässig 14,2817 g Eisendoppelsalz und 1,15095 g Permanganat ein, welche Mengen man zu je 1 Liter löst; die beiden Lösungen sind gleichwerthig und entspricht je 1 ccm 0,001 g Mangan. Den chemischen Vorgang bei diesen Reactionen erklären die folgenden Gleichungen:

$$KClO_3 + HNO_3 = KNO_3 + HClO_3,$$
$$2\,(HClO_3) + Mn(NO_3)_2 = 2\,(HNO_3) + MnO_2 + 2\,ClO_2,$$
$$\text{und } MnO_2 + 2\,FeO = MnO + Fe_2O_3.$$

Es ist nöthig, dass die Salpetersäure stark genug sei, die Chlorsäure des Kaliumchlorats frei zu machen, dann dass die Fällung bei Siedehitze geschehe und dass das Chlorat wiederholt in kleinen Portionen zugesetzt werde, damit die Fällung des Mangans eine vollständige sei. Salzsäure darf nicht anwesend sein, auch die Gegenwart von Kobalt, Blei und Wismuth ist schädlich, weil diese als Bioxyde zum Theil mitgefällt werden, doch genügt es in diesem Falle, den abfiltrirten und gewaschenen Niederschlag in Salpetersäure zu lösen und neuerdings mit Kaliumchlorat zu fällen.

---

[1]) Chem. Z. **1883**, 1103 u. **1885**, 328.

13. Platin.

Docimastische Probe für Platinlegirungen. Von Nilson W. Perrey[1]) wurde das folgende Verfahren angegeben: Man wägt 200 mg der Legur und 100 mg Silber genau ab, oder nimmt überhaupt so viel Silber dazu, als zu einem vollständigen Abtreiben erforderlich ist, wickelt beides in Bleiblech und treibt ab. Der Silberzusatz soll die dreifache Menge des Goldes betragen, das mit dem Platin legirt ist, da Platin und Osmi-Iridium wegen ihrer Strengflüssigkeit das Treiben sehr erschweren, dagegen soll der Silberzusatz kein zu hoher sein, weil in diesem Falle das abzutreibende Korn zu gross und das Abtreiben unnütz erschwert wird. Der Gewichtsverlust bei diesem Treiben entspricht den in der Legur enthaltenen unedlen Metallen.

Der resultirende Metallkönig wird ausgehämmert, ausgeglüht, möglichst dünn gewalzt, wieder geglüht, zusammengerollt und 10—15 Minuten lang mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, wodurch nur das Silber weggelöst wird; der Rückstand wird gewaschen, geglüht und gewogen. Aus dem Gewichtsverlust gegenüber der eingewogenen Menge Probesubstanz erfährt man den Silbergehalt derselben.

Diesen Rückstand legirt man mit wenigstens dem 12 fachen Gewicht Silber, als Platin in der Legirung erwartet wird, durch Cupellation, und behandelt die ausgeplättete und zusammengerollte Legur nacheinander mit Salpetersäure von 1,2 und von 1,3 spec. Gew., wobei das zulegirte Silber so wie das Platin aufgelöst werden. Der Rückstand von dieser Digestion wird getrocknet, geglüht und gewogen; der Gewichtsverlust gegen die vorhergegangene Wägung entspricht dem Platingehalt. Weniger Silber als das 12 fache Gewicht des Platins darf man nicht nehmen, da nicht alles Platin in Lösung gehen würde, aber es soll auch nicht viel mehr Silber genommen werden, da sonst der unlösliche Rückstand zu sehr zerrissen wird, wodurch das Waschen erschwert und die Probe unnütz verzögert wird.

Das zurückbleibende Pulver behandelt man mit Königswasser, wobei das Gold in Lösung geht; der ausgewaschene und ausgeglühte schliessliche Rückstand ist das Osmi-Iridium, welches allein in Königswasser unlöslich ist.

14. Wolfram.

Wolframbestimmung nach A. Cobenzl[2]). Das durch feine Leinwand gesiebte Probirgut wird in einem Kölbchen mit concentrirter Salpetersäure übergossen und unter jeweiligem Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur Aufschliessung erwärmt, nach 5—6 Tagen ist ausser

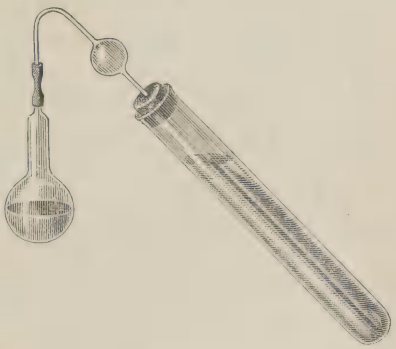
[1]) Eng. a. Min. J. 11. Januar 1879. Bg. u. H. Z. **1879**, 372.
[2]) Monatsh. Ch. April **1881**, 259.

der rein gelben Wolframsäure kein dunkel gefärbtes Pulver mehr zu sehen. Man dampft hierauf zur staubigen Trockene ein, nimmt in sehr verdünnter Salpetersäure wieder auf, dampft nochmals ein und wiederholt diese Operationen noch dreimal, dann nimmt man in verdünnter Salpetersäure und etwas Weinsäure (wegen etwaigen Antimongehaltes) auf, erwärmt auf 100° C., filtrirt, wäscht zuerst mehrmals durch Decantation, dann auf dem Filter mit heissem Wasser die Wolframsäure nebst den unaufgeschlossenen Silicaten und der Kieselerde, und übergiesst nun den Filterinhalt mit sehr verdünntem Ammon, wobei die Wolframsäure sich löst, die Silicate aber und die Kieselerde zurückbleiben. Das wolframsaure Ammoniak wird dann in einem tarirten Porzellantiegel zur Trockene gebracht, geglüht und die zurückbleibende rein strohgelbe Säure sammt Tiegel wieder gewogen.

15. Chrom.

Methode der Chrombestimmung von W. J. Sell[1]). 1 g des Erzes wird mit dem 10fachen Gewicht eines Gemenges von 1 Aequivalent Kaliumbisulfat und 2 Aequivalenten Fluorkalium 15 Minuten lang zum Schmelzen erhitzt, dann etwa das dreifache Gewicht der Probesubstanz an Kaliumbisulfat zugegeben und nach hinlänglicher Einwirkung desselben nochmals die gleiche Menge dieses Salzes zugefügt. Nach geschehener Aufschliessung lässt man erkalten, löst in heissem, mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser auf, erhitzt zum Sieden und setzt während des Siedens so lange verdünnte Chamäleonlösung nach und nach in kleinen Mengen zu, bis die schliesslich eingetretene Rothfärbung auch nach einigen Minuten während des Kochens nicht verschwindet. Man setzt hierauf kohlensaures Natron bis zu schwach alkalischer Reaction hinzu und Alkohol, filtrirt die alles Chrom als Alkalichromat enthaltende Lösung ab, bringt sie in das Kochkölbchen des in Fig. 99 abgebildeten Apparates, giebt concentrirte Salzsäure zu, kocht und misst das in dem vorgelegten Jodkalium freigewordene Jod mit unterschwefligsaurem Natron. Ein Cubikcentimeter der Zehntelnormallösung des Natronsalzes entspricht 0,0016746 Chrom oder 0,002549 Chromoxyd.

Fig. 99.



[2]) Z. anal. Ch. **20**, 113.

16. Arsen.

Methode der Arsenbestimmung von Pearce[1]). Die fein gepulverte arsenhaltige Probesubstanz wird mit dem 6—10 fachen Gewicht eines Gemenges aus gleichen Theilen Soda und Kalisalpeter in einem entsprechend grossen Porzellantiegel geschmolzen, die Schmelze 5 Minuten im Flusse erhalten, dann erkalten gelassen und mit warmem Wasser ausgelaugt, worin sich das Alkaliarseniat löst; nach dem Abfiltriren säuert man das Filtrat mit Salpetersäure an, kocht zur Austreibung der Kohlensäure und der salpetrigen Säure, und neutralisirt die abgekühlte Flüssigkeit vorsichtig derart, dass in der mit Ammoniak zuerst alkalisch gemachten und dann wieder schwach angesäuerten Lösung durch wenige Tropfen Ammon die Flüssigkeit wieder ganz schwach alkalische Reaction zeigt. Allenfalls sich ausscheidende Thonerde wird abfiltrirt, und im Filtrat die Arsensäure mit Silbernitrat gefällt; das Silberarseniat wird abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und entweder mit Blei angesotten und abgetrieben, oder man löst das Präcipitat in verdünnter Salpetersäure und titrirt mit Rhodansalz. Aus dem Silbergewicht berechnet man den Arsengehalt; 1 Gewichtstheil Silber entspricht 0,23148 Gewichtstheilen Arsen.

Anwesenheit von Antimon ist, weil es als unlösliches Natronsalz bei dem Lösen der Schmelze zurückbleibt, unschädlich, dagegen dürfen Phosphor und Molybdän nicht anwesend sein, weil sie sich ähnlich dem Arsen verhalten und die Resultate zu hoch ausfallen würden.

Eine rasch ausführbare Methode der Arsenbestimmung empfiehlt E. W. Bram[2]), welche sich für alle durch Salpetersäure zersetzbaren arsenhaltigen Erze eignet und sehr genaue Resultate liefert; binnen 2 Stunden kann der Arsengehalt in Pyriten ermittelt werden.

Die Methode ist eine Modification eines älteren bekannten Verfahrens, wobei in folgender Weise vorgegangen wird: 1—1,5 g des getrockneten Erzpulvers werden mit 25 ccm starker Salpetersäure zur Trockene gedampft, der Rückstand nach dem Erkalten mit etwa 30 ccm einer 30 proc. Aetznatronlösung einige Zeit gekocht, dann die Lösung auf $^1/_4$ Liter verdünnt und 25 ccm derselben mit einer 10 proc. Lösung von Natriumacetat in 50 proc. Essigsäure versetzt und gekocht, worauf mit einer Lösung von Uranacetat unter Anwendung von Ferrocyankalium als Indicator, das man auf einen weissen Teller tüpfelt, titrirt wird.

Die Uranlösung bereitet man durch Auflösen von 17,1 g Uranacetat in 15 ccm starker Essigsäure und Verdünnen zu 2 Liter; ein Cubikcenti-

---

[1]) Eng. a. Min. J. **35**, 256. Bg. u. H. Z. **1883**, 392.

[2]) Chem. N. **1890**, Bd. 61, S. 219; Chem. Z. Rep. **1890**, 153.

meter davon entspricht 0,00125 g Arsen. Bei Eintritt einer rothbraunen Färbung bei dem Tüpfeln ist die Probe beendet. Bei Zusatz des Aetznatrons bildet sich zwar Eisenarseniat, das aber bei dem Kochen von dem Ueberschuss des Aetznatrons zerlegt wird, so dass der Niederschlag von Ferrihydroxyd arsenfrei abfiltrirt werden kann.

17. Schwefel.

Die hüttentechnischen Untersuchungen auf Schwefel bezwecken:

Die Ermittelung der Lechgiebigkeit eines Erzes, oder den Lechrückhalt einer Schlacke, oder die Bestimmung des Röstgrades eines Erzes oder Hüttenproducts, oder die Bestimmung der aus einem Schwefelerze ausbringbaren Schwefelmenge.

Die Lechgiebigkeit eines Erzes ermittelt man durch die Lechprobe oder Rohsteinprobe. 5 g des Probemehls werden mit 0,5 g Colophonium in einer Tutte gemengt, darauf 10—15 g Boraxglas und 1—2 g metallfreies Glas, bei quarzigen Erzen noch etwa 5 g Marmor zugegeben und die lutirte Tutte eine Stunde hindurch bis zur Gelbrothglut erhitzt. Probe und Gegenprobe sollen bis auf 1 % übereinstimmen; der ausgeschlackte Lechkönig wird sogleich verwogen. Lecharme Erze erhalten eine gewogene Menge von Eisenkies, dessen Lechgehalt bekannt ist, als Zuschlag, und wird die Menge des zugeschlagenen Lechs von dem Gewicht des Königs in Abzug gebracht.

Die ausbringbare Schwefelmenge aus Kiesen oder Schwefelerden bestimmt man durch die Schwefelprobe. $^1/_2$—1 kg des zu untersuchenden Körpers wird bei Hellrothglut aus einer thönernen Retorte sublimirt, an welche ein Vorstoss angesetzt ist, der ganz wenig unter den Spiegel einer mit Wasser gefüllten Schale taucht. Wenn kein Schwefel mehr übergeht, wird der Vorstoss erhitzt, um den dort sublimirten Schwefel zu schmelzen und abfliessen zu machen; der unter dem Wasser angesammelte Schwefel wird getrocknet und gewogen.

Zur Bestimmung des Lechrückhalts einer Schlacke beschickt man 30 g derselben mit 20 g Boraxglas und 50 g ordinärem Glas, füllt alles in eine Tutte, giebt eine Kochsalzdecke, legt ein Kohlenstückchen auf und schmilzt $^3/_4$ Stunden bei Gelbrothglut. Der Lechkönig wird ausgeschlackt und verwogen.

Der Röstgrad eines Erzes oder Hüttenproductes wird bestimmt, indem man 1—2 g des Probemehles mit dem vierfachen Gewicht Soda und Salpeter aufschliesst, die Schmelze löst, filtrirt, das Filtrat zur Trockne dampft, um Kieselerde abzuscheiden, den Rückstand in mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufnimmt, zur Austreibung der salpetrigen Säure kocht,

und die siedende Lösung mit Chlorbarium versetzt. Der schwefelsaure Baryt wird abfiltrirt, getrocknet, geglüht und gewogen; 100 Gewichtstheile desselben enthalten 13,72 Gewichtstheile Schwefel. Auf den oberschlesischen Zinkhütten wird die fortschreitende Röstung in der Art controlirt, dass man auf einer Blechschale etwas Kaliumchlorat zum Schmelzen bringt und auf die Schmelze etwas des zu prüfenden Röstgutes aufstreut; wenn hierbei kein Aufleuchten oder Verbrennen von einzelnen Körnchen oder nur hie und da ein solches stattfindet, so ist die Zinkblende hinlänglich abgeröstet.

Beleuchtungs-Industrieen.

Steinkohlengas.

Von

Dr. Böckmann.

Eine eigentliche regelrechte analytische Controle ist nur in grösseren Gasfabriken (Berlin, Köln, Frankfurt a./M., Bremen, Breslau, Dessau, Leipzig, Karlsruhe, München u. s. w.) eingeführt. Die übrigen Fabriken begnügen sich damit, einige der allerwichtigsten Prüfungen, wie des Rohgases und Stadtgases auf Ammoniak und Kohlensäure, der Reinigungsmasse auf freien Schwefel, des Ammoniakwassers auf Grade und Ammoniakgehalt, des Strassengases auf völlige Abwesenheit von Schwefelwasserstoff und auf seine Maximal- und Minimalleuchtkraft, der Temperaturen des Gases in den Condensationsapparaten, der Feuchtigkeit, Asche und des Koksrückstandes der Gaskohlen, des Zuges der Gasfeuerungen u. s. w. von Werkmeistern oder angelernten Gehülfen mehr oder weniger vollständig ausführen zu lassen[1]). Es wird desshalb der studirte Chemiker nicht allzuhäufig in die Lage kommen, eine Analytikerstelle in einer Gasfabrik anzunehmen und können wir uns im Folgenden auf das Nothwendigste beschränken.

Die Untersuchungen in Gasfabriken zerfallen in die Controle der **Destillation der Steinkohlen** (Steinkohlen und Generatorgasfeuerung),

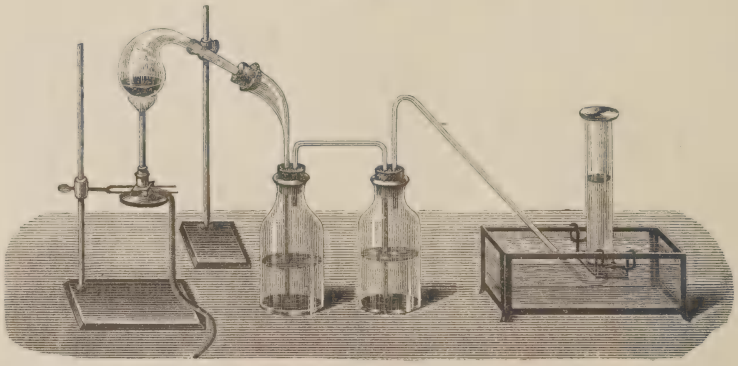
[1]) Die relativ noch wenigen deutschen Gasfabriken, welche sich wissenschaftlich gebildete Chemiker zur chemischen Controle des Betriebes halten, haben dies sicherlich nicht zu beklagen. Wir begegnen unter diesen Gasfabriks-Chemikern Namen von bestem Klang. Gerade jetzt, wo das Steinkohlengas in seiner dreifachen Anwendung als Leucht-, Heiz- und Kraftgas einem verschärften Concurrenzkampfe mit der Elektricität und anderen billigeren Gasen und trotz dem jedenfalls entschieden erhöhtem Consum entgegensieht, wo also „rationellster Betrieb und billigste Production“ die Losung sein müssen, gewinnt die Einführung einer wirklich sorgfältigen, in Händen von Chemikern ruhenden chemischen Betriebscontrole wesentlich erhöhte Bedeutung!

der **Betriebsproducte** (Rohgas und Reinigungsmasse) und des **fertigen Gases** (Strassengases). Hierzu kommt noch die Untersuchung der gebildeten **Nebenproducte** (Gaswasser und Gaskoks).

I. **Die Destillation der Steinkohlen.** 1. Die Steinkohlen. Ihre sorgfältige Probenahme und Untersuchung (ebenso wie die des Koks) ist unter „Brennmaterialien" ausführlich beschrieben. Man zieht die Mattkohlen (siehe im genannten Abschnitt), welche reicher an disponiblem Wasserstoff sind, den Glanzkohlen vor. Am wichtigsten ist die Bestimmung des Schwefels, welche nach der Methode von Eschka (S. 762) ausgeführt wird.

Die Bestimmung der Gasgiebigkeit der Kohlen kann zuweilen bei der vergleichenden Prüfung zweier oder mehrerer frischbezogener Kohlensorten, deren Qualität man also noch nicht im Grossen Gelegenheit

Fig. 100.



hatte zu erproben, Dienste leisten. Man bringt nach Balling[1]) 5 g Steinkohlen in eine Retorte (Fig. 100) und verbindet dieselbe mit zwei Waschflaschen; in der einen befindet sich Kalk- oder Barytwasser, in der anderen eine Lösung von Bleiacetat. Aus der zweiten Waschflasche wird das gereinigte Gas unter Quecksilber in einen graduirten Cylinder geführt und das Volumen des Gases an der Eintheilung abgelesen. Man erhitzt mit einer Gas- oder Weingeistlampe möglichst rasch.

Richtiger ist es, bei diesem Versuche einige Kilogramme Steinkohle in einer Thon- oder Eisenretorte zu vergasen, um die Verhältnisse möglichst dem Grossbetriebe anzupassen. Man misst dann das entwickelte Gas, wägt den Koksrückstand in der Retorte und bestimmt die Leuchtkraft und chemische Zusammensetzung des erhaltenen Gases. Diese Versuche en miniature über das Gasrendement geben zwar ebenso wenig wie die fractionirte Destillation des Gastheeres en miniature (Bd. II, S. 10) direct auf

[1]) Probirkunde, Braunschweig **1879**, 141.

den Grossbetrieb übertragbare Zahlen, dienen aber recht gut zum Vergleiche verschiedener Kohlensorten.

Sainte-Claire Deville[1]) theilt alle zur Gasbereitung verwendbaren Kohlen der verschiedensten Abstammung je nach ihrem Sauerstoffgehalte in fünf Gruppen ein:

I.	Typus	von	5,0—6,5	Proc.	Sauerstoff
II.	-	-	6,5— 7,5	-	-
III.	-	-	7,5— 9,0	-	-
IV.	-	-	9,0—11,0	-	-
V.	-	-	11,0—13,0	-	-

Nach ihm steht das allmähliche Verschwinden des Sauerstoffgehaltes der Kohlen im innigsten Zusammenhange mit ihrem Alter. Während der Sauerstoffgehalt von 5,5 auf 12 Proc. wächst, zeigen nach seinen Analysen folgende Posten folgende Zunahme:

Flüchtige Bestandtheile der Kohle	von	26	bis	40	Proc.
Specifisches Gewicht des Gases	-	0,35	-	0,49	-
Kohlensäure - -	-	1,40	-	3,13	-
Kohlenoxyd - -	-	6,50	-	12,00	-
Sumpfgas - -	-	34	-	37	-
schwere Kohlenwasserstoffe der Fettreihe	-	2,50	-	4,8	-
Theer	-	3,9	-	5,6	-
Gaswasser	-	4,5	-	10,0	-

Eine Abnahme zeigten:

Wasserstoff	von	55	bis 42	Proc.
Koksvolumen	-	2	- 1,6	hl.
Temperatur, erhalten durch Verbrennung der Koks in den Retortenöfen	-	1330	- 1220	°

Unabhängig von dem Sauerstoffgehalte sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe und der Schwefel- und Aschengehalt der Kohlen.

Die Kohlen von Typus III sind die besten Gaskohlen. Sie liefern reichliches und gutes Gas und Koks von guter Qualität. Die Kohlen von Typus I und II geben viel Koks, dagegen ein schlechtes Gas. Typus IV und V geben ein Gas von oft sehr grosser Leuchtkraft, jedoch wenig und schlechte Koks.

Es seien hier schliesslich noch die Gasausbeuten aus verschiedenen Kohlen nach Muck[2]) angegeben:

---

[1]) J. Gasbel. **1889**, 690 nach J. des usines à gaz 1889.

[2]) „Steinkohlen-Chemie", 2. Aufl., S. 53.

1000 Kilogramm liefern:		Leuchtgas (Cubikmeter)
Oberschlesische Kohlen		282—290
Heinitz-Kohlen (Saarbrücken)		266—272
Westfälische Gaskohlen		278—283
Zwickauer Kohlen		247—252
Kronacher und Stockheimer Kohlen		227
Deister Kohlen		198
Newcastle	Pelton main	283—312
	Leverson Wallsend	306
	Newcastle	241—330
Cannel	Wigam	241—330
	Lesmahagow	269—409
	Boghead	274—326

Als gute Gaskohle bekannt ist die englische Kännelkohle, welche man auch bei uns schlechtes Gas liefernden Steinkohlen zur Aufbesserung beimischt.

2. Die Generatoröfen[1]). Ueber die Begriffe „Generatorgas", „Wassergas", „Mischgas" und über die chemische Zusammensetzung derselben siehe unter „technischer Gasanalyse"[2]) (S. 798). Die Analyse von Generatorgas findet sich ebendaselbst (S. 808), sowie in dem vorliegenden Abschnitt (V, 3) besprochen.

Zum Gange der Generatoröfen sei Folgendes bemerkt. Der Generator ist möglichst dicht an den Ofen gebaut, damit möglichst wenig Wärme der Generatorgase verloren gehe (vgl. S. 798). Gleichzeitig aber lässt man zur Schonung von Generator und Rost die vorgewärmte Primärluft über unter den Generatoren befindliche Wasserbehälter streichen, wodurch etwas Wassergas gebildet und das Generatorgas etwas abgekühlt wird (vgl. S. 798). Besonders bekannt sind die Münchener Generatoröfen von Schilling und Bunte, in welchen beispielsweise 9 in 3 über einander befindlichen Reihen befindliche Chamotte-Retorten durch die Generatorgase zu beginnender Weissglut (1200—1400°) erhitzt werden. Die zur Verbrennung des Generatorgases dienende Secundärluft wird vorgewärmt durch die abziehenden Verbrennungsgase. Die jetzt allgemein gebräuchliche Generatorgasfeuerung spart im Vergleiche zur alten Rostfeuerung bedeutend an

[1]) Vgl. Bunte's Abhandlung über die Untersuchung der Generatoröfen und die Berechnung des Nutzeffectes der Generatorfeuerung in J. Gasbel. **1878**, 62, sowie Schilling's „chemische Controle in den Münchener Gasanstalten" in J. Gasbel. **1888**, 481.

[2]) Weitere Analysen dieser Gase finden sich im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden".

Brennmaterial[1]), erzeugt grössere Hitze und demzufolge grössere Gasausbeute, aber allerdings schlechteren, dickeren Theer (Theerverstopfungen im Betriebe!). Bei der regelrechten Betriebscontrole der Generatoröfen hat man zu beachten:

a) die Schieberstellung,

b) den Zug. Zur Messung desselben empfehlen sich besonders die mit Petroleum gefüllten Lux'schen einschenkligen Druckmesser (vgl. J. Gasbel. **1890**, 217 und **1891**, 288), welche im 3. Bande der „Untersuchungsmethoden" eingehender beschrieben sind;

c) die Temperatur. Man bestimmt dieselbe im Verbrennungsraume zwischen den Retorten und beim Austritt aus dem Ofen. Man kann zu ihrer Ermittelung die Schmelzpunkte der Prinsep'schen Goldplatinlegirungen[2]) beobachten oder nach Schilling[3]) das Siemens'sche Wasserpyrometer[4]) benutzen, wobei jedoch immer das Gewicht des Eisenklotzes, sowie die Veränderung der specifischen Wärme des Eisens bei höherer Temperatur mit in Rechnung gezogen werden muss;

d) den Wasserverbrauch (unter dem Roste des Generators — siehe S. 928);

e) den Brennmaterialverbrauch. Will man denselben genau feststellen, was der Natur der Sache nach nur durch periodische, nicht tägliche Versuche festgestellt werden kann, so müssen letztere nach Schilling (l. c.) mit einer Kohlen- resp. Kokssorte ausgeführt werden und haben sich die genauen Wägungen fortlaufend auf die Dauer von mindestens zweimal 24 Stunden zu erstrecken. Die Retorten werden bereits vor dem Versuche ausschliesslich mit der Versuchskohle (in München Saarkohle) gefüllt und der Generator wird nur mit den hieraus gewonnenen Koks beschickt. Ausserdem wird ein Quantum Versuchskohlen abgewogen bereit gehalten, welches während der Versuchszeit zur Beschickung der Retorten dient. Ausser diesen Wägungen werden auch die an den Versuchstagen anfallenden Aschenrückstände und die darin noch enthaltenen Koks (siehe S. 759) eigens gewogen. Aus den über diese Wägungen gemachten Aufschreibungen, sowie aus den Analysen von Generatorgas und Rauchgas ergiebt sich ein Bild, resp. ein Urtheil über den Gang und Betrieb des Ofens. Das Ergebniss wird von dem Chemiker möglichst kurz und übersichtlich eingetragen;

[1]) Man rechnet bei Gasfeuerung ca. 15 kg Koks, bei Rostfeuerung aber oft über das Doppelte auf 100 kg zu vergasende Kohlen.

[2]) Siehe im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden" die Tabelle der Schmelzpunkte der Prinsep'schen Legirungen und die Anleitung zu Temperaturermittelungen mit denselben.

[3]) J. Gasbel. **1888**, 481.

[4]) Dasselbe ist im 3. Bd. dieses Werkes beschrieben.

f. die Rauchgase der Gasfeuerung untersucht man, wie S. 792, 804 und S. 775 angegeben, auf Temperatur, Kohlensäure etc. und Wärmeverlust.

II. **Rohgas.** Dasselbe wird auf Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Theer und Cyan geprüft.

Die weitaus wichtigste und häufigste Bestimmung ist die des Ammoniaks. Das im Rohgase befindliche Ammoniak wird theils von den Condensatoren, theils von den Scrubbern und der Reinigungsmasse abgeschieden. Die Condensatoren scheiden (mit der Temperatur) sehr wechselnde Mengen Ammoniak ab. Je nach dem grösseren oder geringeren Ammoniakgehalt des die Condensatoren verlassenden Rohgases muss desshalb das Waschen in den Scrubbern regulirt werden. Bei guter Leitung des Betriebes kann das Rohgas schon vor der Reinigung vollständig ammoniakfrei gemacht werden.

1. Die Ammoniakbestimmung erfolgt maassanalytisch, indem man das Rohgas — je nach dem Orte der Probenahme und dem zu erwartenden Gehalte an Ammoniak — $^1/_1$-, $^1/_2$-, $^1/_{10}$- oder $^1/_{20}$-Normalschwefelsäure unter Benutzung von Rosolsäure, Methylorange oder Fluoresceïn als Indicator, passiren lässt. Rosolsäure (vgl. S. 132) wendet man nach Drehschmidt[1]) meistens beim Gebrauche von $^1/_{10}$- oder $^1/_{20}$-Normalschwefelsäure an. Sie ist im Gegensatze zu Methylorange (S. 120) und Fluoresceïn (S. 142) nicht ganz unempfindlich gegen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

Fluoresceïn eignet sich am besten für stark theerhaltige Flüssigkeit. Der Farbenumschlag lässt sich bei Anwendung desselben am besten erkennen, wenn man die schwach gefärbte Lösung auf einen Bogen schwarzen Glanzpapiers stellt. Methylorange lässt sich nur bei schwach mit Theer verunreinigten Flüssigkeiten verwenden, ist aber dann empfindlicher als Fluoresceïn. Ist die Flüssigkeit nach beendeter Absorption so stark mit Theer verunreinigt, dass ein directes Zurücktitriren unmöglich ist, so füllt man auf ein bestimmtes Volumen auf und titrirt einen aliquoten Theil des Filtrates.

Die Menge der anzuwendenden titrirten Schwefelsäure beträgt nach Drehschmidt[2]) hinter der Vorlage und den Condensatoren 30 bis 50 ccm Normalschwefelsäure, vor den Scrubbern 30 bis 50 ccm $^1/_2$-Normalsäure, hinter den Scrubbern und Vorreinigern 20 bis 30 ccm $^1/_{10}$-Normalsäure. Die Menge der Säure ist im Allgemeinen so zu bemessen, dass noch 5 bis 10 ccm Säure nach Absorption des Ammoniaks ungesättigt bleiben. Das zur Untersuchung zu verwendende Gasvolumen beträgt 25 bis 40 Liter. Es empfiehlt sich nach Drehschmidt (l. c.), die Apparate nicht zu weit entfernt von der Stelle anzubringen, wo das Gas entnommen wird, da in langen Leitungen Condensation von Dämpfen und daher Verringerung des

[1]) Muspratt's „Techuische Chemie", 4. Aufl., 3. Bd. **1891**, 1150.

[2]) Ibidem S. 1152.

Ammoniakgehaltes stattfinden kann; namentlich sind längere Eisenrohrleitungen zu vermeiden. Will man die Wirksamkeit eines Apparates bestimmen, so ist es anzurathen, die Untersuchungen vor und hinter diesem Apparate gleichzeitig auszuführen, weil die Zusammensetzung des Gases zu den verschiedenen Zeiten Veränderungen unterworfen ist.

Als Absorptionsgefässe für das Ammoniak wählt man am einfachsten zwei Woulff'sche Flaschen von passender Grösse, welchen — in der Richtung des Gasmessers — eine zur Absorption des Schwefelwasserstoffes mit Bleiacetatlösung beschickte Waschflasche und hierauf ein zum Zurückhalten des Theeres mit loser Watte gefülltes U-Rohr[1]) folgt. Das auf diese Weise von allen Verunreinigungen befreite Gas gelangt in einem Experimentirgasmesser[2]) zur Messung. Das Absaugen des (meist unter geringerem als atmosphärischem Druck stehenden) Gases hinter dem Gasmesser besorgt eine Wasserluftpumpe oder ein Aspirator. Durch den Mikrometerhahn am Ausgange des Gasmessers soll man nach Drehschmidt (l. c.) die Geschwindigkeit des Gasstromes so regeln, dass etwa 20 bis 30 Liter Gas in der Stunde die Absorptionsapparate passiren. Sehr häufig wendet man Gasmesser mit selbstthätiger Absperrvorrichtung an, die so eingestellt werden, dass beispielsweise nach einem Durchgange von 20 oder 30 Litern die Absperrung eintritt[3]).

Zur besseren Vergleichung der bei den verschiedenen Betriebsapparaten gefundenen Zahlen berechnet man den Ammoniakgehalt in Grammen auf gereinigtes Gas („Strassengas") und auf 100 cbm desselben. Hat man bei der Untersuchung l Liter Gas und n ccm titrirte Schwefelsäure gebraucht, so beträgt der Gehalt an Ammoniak in 100 cbm Gas bei Anwendung von

Normalschwefelsäure $\frac{n \cdot 1700}{l}$ g NH_3

Halbnormalschwefelsäure $\frac{n \cdot 850}{l}$ g NH_3

Zehntelnormalschwefelsäure $\frac{n \cdot 170}{l}$ g NH_3

Zwanzigstelnormalschwefelsäure $\frac{n \cdot 85}{l}$ g NH_3.

---

[1]) Statt dieser Waschflasche mit Bleiacetatlösung und dem U-Rohr mit Watte kann man auch die beide Absorptionsmittel in sich vereinigende Tieftrunk'sche Gaswaschflasche anwenden, welche im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden" beschrieben und abgebildet ist.

[2]) Der in Gasfabriken häufig hierzu benutzte Gasmesser von S. Elster in Berlin ist im 3. Bd. dieses Werkes beschrieben.

[3]) Solche Apparate sind zu beziehen von S. Elster in Berlin. Vergl. 3. Bd. dieses Werkes.

Um die für den regelrechten Betrieb sehr wichtige Thätigkeit der Scrubber bequem zu controliren, hat Tieftrunk[1]) ein einfaches Verfahren angegeben. Er beschickt eine 15 cm hohe und 2 cm weite Absorptionsflasche mit 4 ccm mit Rosolsäure schwach gefärbter $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure unter Zusatz von etwas Wasser. Mittelst eines Aspirators lässt man nun etwa innerhalb 1 Stunde 20 Liter Gas das Absorptionsgefäss passiren oder besser noch wendet man einen Gasmesser mit selbstthätiger Absperrvorrichtung[2]) an, die die Absperrung nach dem Passiren von 20 Litern Gas prompt eintreten lässt. Ist alsdann die Schwefelsäure im Absorptionscylinder rosenroth gefärbt, so sind in 100 cbm Gas mehr als 34 g Ammoniak vorhanden[3]). Ist die Säure aber noch nicht gefärbt worden, so wiederholt man das Durchleiten von 20 Litern Gas. Bei jetzt eintretender Rothfärbung sind zwischen 17 und 34 g Ammoniak im Rohgase vorhanden.

Auf dem Principe dieses Verfahrens fussend, wendet Knublauch[4]) folgenden sehr praktischen Apparat[5]) an, mit welchem man statt obiger allgemeiner Grenzzahlen ganz bestimmte Zahlen erhält, und zwar giebt eine am Wasserstandsglase des Aspirators angebrachte Theilung direct die entsprechenden Gramme Ammoniak pro 100 cbm an. Man hat also weiter nichts zu thun, als den augenblicklichen Wasserstand des Aspirators bei eintretender Rothfärbung der Absorptionsflüssigkeit sich zu merken, um auch gleichzeitig den entsprechenden Gehalt des Rohgases an Ammoniak in Grammen pro 100 cbm direct ablesen zu können.

Knublauch wendet die Absorptionssäure in zwei verschiedenen Concentrationen an. Die stärkere, vor den Condensatoren und Scrubbern gebrauchte, mit S bezeichnete wird dargestellt durch Verdünnen von 100 ccm Normalschwefelsäure auf 4250 ccm. Bezeichnet V die Anzahl Liter des bei der betreffenden Untersuchung durchgesaugten Gases, so ergiebt sich der Ammoniakgehalt pro 100 cbm Rohgas aus der Formel

$$\frac{1000}{V} = \text{g } NH_3.$$

Die zweite schwächere, mit R (Reinigung) bezeichnete Säure, welche nach den Scrubbern gebraucht wird, wird aus der stärkeren Säure durch hundertfache Verdünnung hergestellt. Man hat alsdann

$$\frac{10}{V} = \text{g } NH_3.$$

---

[1]) J. Gasbel. **1878**, 298.

[2]) Siehe im 3. Bd. dieses Werkes.

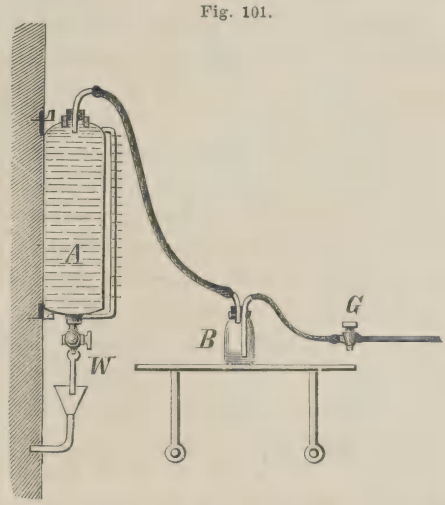
[3]) Werden 4 ccm $^1/_{10}$-Normalsäure durch 20 Liter Rohgas neutralisirt, so sind in letzterem 0,0068 g, also in 100 Cubikmetern $0{,}0068 \times 5000 = 34$ g Ammoniak.

[4]) J. Gasbel. **1881**, 153.

[5]) E. Leybold's Nachfolger in Köln liefert diesen Apparat, bestehend aus 2 Aspiratoren verschiedener Grösse, 2 Absorptionsgefässen, 2 Messkölbchen von 25 ccm, 2 verschiedenen Schwefelsäuren und Rosolsäurelösung für 50 Mark.

Fig. 101 zeigt den Knublauch'schen Apparat[1]). Um mit demselben eine Untersuchung des Rohgases (vor den Scrubbern) zu machen, schaltet man *B* aus, verbindet die Schläuche mittelst eines Stückes Glasrohr, öffnet *G* und *W* und saugt so das in der Leitung stehende Gas fort. Währenddessen giebt man in *B* 25 ccm der dem Apparat beigegebenen Säure S (Scrubber) und färbt dieselbe mit Rosolsäurelösung stark gelb. Nachdem der Aspirator von Neuem, jetzt bis zum Nullpunkte, gefüllt ist, wird *B* eingeschaltet. Man öffnet zuerst *G*, dann *W* und saugt das Gas durch die Schwefelsäure (zweckmässig etwa 1 Liter in 3 Minuten). Ist die Endreaction (das plötzliche Rothwerden der Flüssigkeit) eingetreten, so schliesst man rasch *W*, dann *G* und liest den Ammoniakgehalt ab. War das

Fig. 101.



Wasser beispielsweise bis zur Marke 200 abgeflossen, so beträgt der Ammoniakgehalt 200 g pro 100000 Liter.

Falls sehr viel Ammoniak vorhanden sein sollte (mehr als 300 g), so wiederholt man den Versuch unter Anwendung von 50 ccm Säure. Das Resultat wird dann mit 2 multiplicirt. Auch verfährt man stets so, wenn der Gehalt ein hoher, aber noch an dem Apparat abzulesender ist, da bei Anwendung von mehr Gas die Beobachtungsfehler geringer werden. Man habe z. B. bei 25 ccm Säure 250 am Aspirator gefunden und wünscht das Resultat genauer, so verwendet man zum zweiten Versuch 50 ccm Säure. Ergiebt dieser 120, so ist der Gehalt 240 g.

[1]) Die beiden Aspiratoren hängt man ein für alle Mal in der Fabrik auf und zwar den grösseren vor den Scrubbern und den kleineren vor der Reinigung. Ebenso bringt man Wasser-Zu- und -Abfluss an, so dass man jederzeit rasch eine Bestimmung machen kann.

Liegt der Gehalt unter 50 (was vor den Scrubbern kaum jemals vorkommen wird), so kann man sich damit begnügen, dieses zu wissen. Will man aber ein genaueres Resultat, so legt man nur 10 ccm der Säure vor und multiplicirt die am Aspirator abgelesene Zahl mit $^{10}/_{25}$.

Will man den (relativ sehr hohen) Gehalt des Rohgases vor den Condensatoren feststellen, so legt man stets 50 ccm der Säure S vor und multiplicirt die gefundene Zahl mit 2.

Zur Bestimmung des Gehaltes des Rohgases vor der Reinigung verwendet man 25 ccm der ebenfalls dem Apparat beigegebenen Säure R (Reinigung) und gebraucht den kleineren Aspirator[1]). Ist mehr Ammoniak als 20 g vor der Reinigung vorhanden, was bei mangelhafter Condensation und Waschen meist der Fall sein wird, so verfährt man so, wie schon oben angegeben, d. h. man legt z. B. 50 ccm der Säure R vor. Liest man 15 am Aspirator ab, so ist der Gehalt pro 100000 Liter $15 \times 2 = 30$ g Ammoniak.

Auf weniger als 1 g NH_3[1]) ist der Apparat nicht eingerichtet, um denselben nicht unnöthig zu vergrössern. Man kann sich aber dadurch helfen, dass man, falls die Endreaction bei 1 g nicht eingetreten ist, von Neuem füllt und das Gas abermals durchsaugt. Gebraucht man zwischen 1—2 Füllungen, so liegt der Gehalt zwischen 1 und $^1/_2$ g, bei 2—3 Füllungen zwischen $^1/_2$ und $^1/_3$ g u. s. w. Oder man legt nur 10 ccm Säure R vor und multiplicirt das Resultat mit $^2/_5$.

Ueber Ammoniakbestimmungen im Rohgase hat auch Leybold[2]) nähere Mittheilungen gemacht.

2. Bestimmung des Schwefelwasserstoffs. a) Gewichtsanalytisch. Man leitet das Rohgas durch zwei Waschflaschen, welche eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in verdünntem Ammoniak enthalten (letzteres wegen Chlor- und Cyangehalt des Rohgases!). Der Gasstrom ist so zu reguliren, dass in der zweiten Flasche nur sehr wenig Schwefelsilber ausgeschieden wird. Sehr theerreiches Gas leitet man vorher durch ein mit loser Watte gefülltes Rohr. Das aus den Waschflaschen tretende Gas wird zur Absorption des (die Zählerwerke angreifenden) Ammoniaks durch eine Flasche mit verdünnter Säure und alsdann in den Gaszähler mittelst einer hinter diesem angebrachten Saugvorrichtung geführt.

Der aus Schwefelsilber und wenig Acetylensilber bestehende Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und alsdann auf dem Filter vorsichtig und unter Bedeckung des Trichters mit verdünnter Salzsäure zur Zersetzung

[1]) In der Kölner Gasfabrik wird nach Knublauch im Rohgase vor der Reinigung fast stets unter $^1/_2$ g gefunden — eine Zahl, die jetzt (10 Jahre nach Knublauch's Publication) sehr wahrscheinlich noch eine weitere Reduction erfahren haben dürfte.

[2]) J. Gasbel. **1890**, 302.

des Acetylensilbers in Chlorsilber und entweichendes Acetylen behandelt. Man wäscht hierauf mit Wasser, dann (zur Entfernung des Chlorsilbers) mit verdünntem Ammoniak und schliesslich wieder mit Wasser. Der resultirende Niederschlag von reinem Schwefelsilber wird in einem Rose'schen Tiegel zuerst für sich an der Luft und dann im Wasserstoffstrome geglüht. Die gefundene Gewichtsmenge metallisches Silber, mit 0,1578 multiplicirt, giebt die entsprechende Menge Schwefelwasserstoff (in Raumtheilen gerechnet entspricht 1 g Ag 103,6 ccm H_2S).

b) Gasvolumetrisch nach Leybold[1]). Man misst in der zuvor mit Wasser[2]) gefüllten Bunte'schen Gasbürette (S. 51) 100 ccm Rohgas ab und saugt das Sperrwasser von 0 bis 10 ccm unter Null (von uns nach Leybold's Vorschlag mit „+ 10 ccm" ausgedrückt) aus. Nunmehr wird Jodlösung in kleinen Portionen eingelassen und geschüttelt; anfangs scheidet sich Schwefel als weisses Pulver aus, zuletzt färbt sich die Lösung von überschüssigem Jod deutlich gelb. Nunmehr misst man ab, wieviel Cubikcentimeter Gas absorbirt und durch Jodlösung ersetzt worden sind, abzüglich des zu 0,25 ccm rechnenden Inhaltes des Hahnstückes[3]) und multiplicirt diese Zahl mit dem Coëfficienten für Cubikcentimeter Schwefelwasserstoff auf 1 ccm Jodlösung. Letztere Lösung ist entweder $^1/_{100}$ Jodlösung, d. h. 1,27 g Jod in Jodkalium gelöst und auf 1 Liter verdünnt, so dass 1 ccm davon 0,110 ccm Schwefelwasserstoff entspricht, oder sie enthält 1,134 g Jod im Liter, es entspricht dann 1 ccm davon 0,1 ccm Schwefelwasserstoff. Nöthigenfalls kann man auch $^1/_{200}$ oder $^1/_{400}$ Jodlösung verwenden.

Beispiel: 100 ccm Leuchtgas, nach den Scrubbern genommen, verbrauchte 6,8 ccm $^1/_{100}$ Jodlösung. Hiervon abzuziehen Inhalt des Hahnstückes (s. o.): 6,8—0,25 = 6,55 ccm; 6,55 × 0,11 = 0,72 Vol.-Proc. Schwefelwasserstoff.

Leybold[4]) theilt verschiedene Schwefelwasserstoffbestimmungen von Rohgas nach den Scrubbern mit. Die gefundenen Gehalte bewegen sich zwischen 0,8 und 2,0 Vol.-Proc.[5]).

---

[1]) Dingl. **1888,** 270; J. Gasbel. **1890**, 280.

[2]) Nach Leybold (J. Gasbel. **1890**, 241) ist die Probenahme des Gases, falls man an der betr. Stelle keinen oder geringen Druck hat, wie z. B. in der Vorlage und den Kühlern der Gasfabriken, welche mit Exhaustor arbeiten, stets mit der wassergefüllten Bürette vorzunehmen.

[3]) Der Nullpunkt ist bei der Bunte'schen Bürette genau 100 ccm vom oberen Ende des Messrohres abwärts, nicht etwa vom oberen Hahn an, gesetzt. (Vgl. Leybold, J. Gasbel. **1890**, 239.)

[4]) J. Gasbel. **1890**, 280.

[5]) Ebendaselbst führt Leybold auch verschiedene, von 0,31 bis 0,42 Vol.-Proc. variirende, von ihm ausgeführte Bestimmungen des Schwefelwasserstoffgehaltes von Wassergas aus dem Strong'schen Ofen eines westfälischen Hüttenwerkes an.

Man könnte auch den Schwefelwasserstoffgehalt des Rohgases derart bestimmen, dass man das Rohgas durch einen Absorptionscylinder streichen lässt, welcher ein gewisses Volumen einer der oben erwähnten verdünnten Jodlösungen, etwas Stärkelösung und eine Lösung von Natriumbicarbonat[1]) enthält. Man saugt wie beim Reich'schen Verfahren (S. 240) das Rohgas bis zur Entfärbung der Flüssigkeit durch oder — was für den Beobachtenden jedenfalls bequemer ist — man wendet einen Ueberschuss von Jodlösung an, leitet ein ganz bestimmtes Volumen Rohgas (z. B. mittelst selbstabsperrender Saugvorrichtung — siehe S. 932) durch die Absorptionsflüssigkeit und titrirt den Jodüberschuss mit unterschwefligsaurem oder arsenigsaurem Natron zurück.

Es sei hier daran erinnert, dass im Rohgase ausser Schwefelwasserstoff von Schwefelverbindungen noch Schwefelkohlenstoff, Schwefelcyanwasserstoff, Mercaptan, Thiophen und Kohlenoxysulfid vorkommen. Zur Bestimmung des letzteren, welches sowohl in wässeriger Lösung als auch in Gasform in Berührung mit feuchter Luft beständig genug ist, um nach mehreren Tagen noch mit Sicherheit ermittelt werden zu können, ermittelt York Schwartz[2]) zunächst den Schwefelwasserstoffgehalt, wie oben angegeben, in der neutralen Lösung mit titrirter Jodlösung und macht alsdann die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch:

$$COS + 2\,KOH = SH_2 + K_2\,CO_3$$

Nach einigen Minuten säuert man an und bestimmt nun den dem Kohlenoxysulfid entsprechenden Schwefelwasserstoff mit der Jodlösung.

3. Kohlensäure. Man reinigt das Gas durch eine in Waschflaschen vorgelegte, schwach essigsaure Lösung von Bleiacetat von Ammoniak und Schwefelwasserstoff und bestimmt die Kohlensäure in der Bunte'schen Bürette (S. 51), in dem Winkler'schen Apparate (S. 77) oder in dem hierzu eigens construirten Rüdorff'schen Apparate[3]). Sehr bequem und rasch erfolgt die Bestimmung im eben genannten Winkler'schen Apparate, während der Rüdorff'sche die genaueren Resultate giebt. Eine dreihalsige Flasche g trägt vermittelst eingeschliffener durchbohrter Stöpsel in der Mitte die in $^1/_{10}$ ccm getheilte Hahnbürette P, an der einen Seite das Manometer M mit dem Dreiweghahn t und an der anderen Seite oben den Hahn s mit rechtwinkelig gebogenem Glasrohr und unten ein fast bis zum

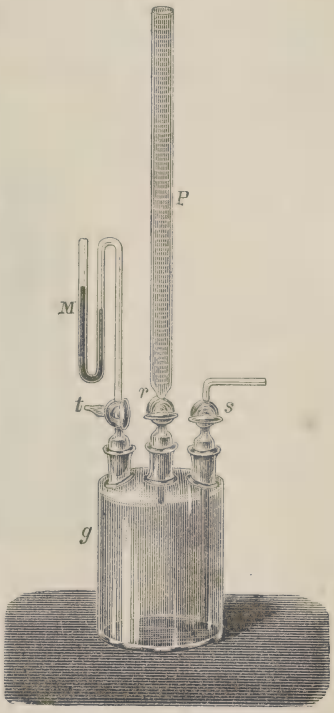
[1]) Um die Reaction quantitativ und vollkommen scharf nach der Gleichung $H_2S + 2J = 2HJ + S$ zu bekommen, ist dreierlei nöthig: 1. Anwendung sehr verdünnter Lösungen; 2. Abhaltung des directen Sonnenlichtes; 3. Zusatz von kalt gesättigtem Natriumbicarbonat. Letzterer Zusatz macht nach Winkler die Reaction erst zu einer scharfen.

[2]) Chem. Z. **1888**, 1018.

[3]) J. Gasbel. **1865**, No. 8; Dingl. **178**, 448; „Anleitung zur Untersuchung der Industriegase" von Winkler, 2. Bd., S. 116.

Boden der Flasche reichendes Glasrohr. Vermittelst des Dreiweghahnes *t* kann das Gefäss *g* sowohl mit der äusseren Luft als auch mit dem Manometer und letzteres mit der äusseren Luft in Verbindung gesetzt werden. Das Manometer ist mit einer leicht beweglichen Flüssigkeit, Wasser oder Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,300, gefüllt. Der Inhalt der Flasche beträgt ungefähr 1 l und wird durch Auswägen mit Wasser von bekannter Temperatur bestimmt. Um den Einfluss von Temperaturschwankungen zu vermeiden, kann man die Flasche *g* noch in ein Gefäss mit Wasser von Zimmertemperatur stellen.

Fig. 102.



Man leitet nun durch den Apparat Gas bis zum vollständigen Verdrängen der Luft, wozu ungefähr das sechsfache Volumen genügt. Das Gas muss vorher zwei Waschflaschen mit einer schwach essigsauren Lösung von Bleiacetat passiren, um von Schwefelwasserstoff und Ammoniak befreit zu werden. Man schliesst dann zuerst den Ableitungshahn *t* und hierauf den Zuleitungshahn *s*. Nach 3 Minuten hat das Gas die Temperatur der Umgebung angenommen und man stellt durch momentanes Oeffnen des Hahnes *s* in dem Gefässe den Druck der Atmosphäre her, was nach entsprechender Stellung des Hahnes *t* durch den gleich hohen Flüssigkeitsstand im Manometer angezeigt wird.

Lässt man nun vorsichtig tropfenweise aus der Bürette Kalilauge von 1,205 specifischem Gewicht einfliessen, so zeigt das Manometer zuerst Ueberdruck an, welcher sich jedoch bald in Folge der Absorption in Unterdruck verwandelt. Man fährt mit dem Einlassen von Kalilauge so lange fort, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist und nach einigem Warten nicht mehr gestört wird. In der Flasche ist die absorbirte Kohlensäure durch ein gleiches, an der Bürette direct ablesbares Volumen Kalilauge ersetzt worden, woraus dann der Procentgehalt des Gases an Kohlensäure leicht berechnet werden kann.

4. Bestimmung des Theers. Um auf das Vorhandensein desselben qualitativ zu prüfen, hält man ein weisses Blatt Papier (etwa in 2 cm Entfernung) vor das ausströmende Gas. Das baldige Entstehen eines braunen oder schwarzen Fleckes zeigt das Vorhandensein von Theer an.

Zur quantitativen Bestimmung dient der Apparat von Tieftrunk[1]). Der Glascylinder *a* Fig. 103 hat eine Messingfassung, mit welcher der aufgeschliffene und mit etwas Talg befettete Deckel *b* durch Klemmschrauben *k* luftdicht verbunden werden kann. An dem Eingangsrohr *c* hängt vermittelst eines Gummischlauches das fast bis zum Boden des Gefässes reichende Rohr *g*. Dasselbe trägt sechs lose aufgeschobene Glocken aus Messingblech, welche in einer Entfernung von 5 mm mit mehreren Reihen von 1,5 mm weiten Löchern versehen sind. Beim Gebrauche wird das Gefäss *a* soweit mit Alkohol von 30 bis 35° Tralles gefüllt, dass die Glocken vollständig bedeckt sind. Beim Durchdringen des Gases durch die einzelnen Löcher wird der Theer mechanisch zurückgehalten; die letzten Reste desselben werden in dem mit loser Watte gefüllten U-Rohre *f* abgeschieden. Die darauf folgende tubulirte Flasche

Fig. 103.

enthält unten eine Schicht *o* von Indiafaser, darüber eine Scheibe Filtrirpapier und darauf ruhend Reinigungsmasse, Raseneisenerz, welches den Schwefelwasserstoff aufnimmt. Vor dem Gebrauch muss man 10 Minuten lang Gas durch die Flasche strömen lassen, um die Oberflächenanziehung der Masse zu erschöpfen. Von *p* führt ein Gummischlauch zu einem Gaszähler und einer dahinter befindlichen Wasserstrahlpumpe.

Der Apparat wird direct an der Entnahmestelle des Gases angebracht oder, falls dies nicht möglich ist, mit derselben mittelst eines vorher gewogenen, nach dem Apparate zu geneigten Glasrohres verbunden. Dieses Rohr muss dann nach dem Versuche natürlich wieder gewogen werden. Je nach dem Orte der Entnahme ist die Geschwindigkeit und das Quantum des Gases verschieden zu wählen. Vor den Condensatoren wendet

[1]) Winkler, „Anleitung zur Untersuchung der Industriegase“, 2. Bd., S. 51.

man 250 l Glas an mit einer Geschwindigkeit von 30 bis 40 l pro Stunde, vor und nach den Scrubbern 500 l mit einer Geschwindigkeit von 50 bis 60 l.

Nach Beendigung des Versuches nimmt man den Deckel *b* ab, befreit durch Abspritzen mit Alkohol von 30 bis 38° Tralles die Glocken soweit wie möglich von dem anhaftenden Theer und fügt denselben zu dem im Gefäss befindlichen hinzu. Man lässt 12 Stunden absitzen und filtrirt dann auf ein trockenes gewogenes Filter unter Zuhilfenahme der Luftpumpe. Letztere wird abgestellt, wenn man den Theer auf's Filter bringt. Die alkoholische Flüssigkeit lässt man gut abtropfen, bringt das Filter nebst Inhalt in eine tarirte Glasschale mit steilen Wänden, stellt diese 12 Stunden in einen Exsiccator und wägt dann.

Die in dem Rohre *f* befindliche Watte wird, falls sie gefärbt sein sollte, mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Das Filtrat lässt man in eine tarirte Glasschale tropfen und verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur im Luftzuge. Das Gewicht des zurückbleibenden Theeres wird ohne Berücksichtigung der geringen Menge mitverflüchtigter Dämpfe zu dem vorher gefundenen hinzugefügt. Da in der Flasche *a* und auf den Glocken eine geringe Menge Theer haften geblieben ist, so saugt man, um diese in Rechnung zu bringen, durch die geschlossene Flasche so lange getrocknete Luft, bis alle Feuchtigkeit verschwunden ist, und bestimmt die Gewichtszunahme des vor Anstellung des Versuches gewogenen Apparates.

Zu allen Wägungen verwendet man eine Wage, welche bei 1 kg Belastung noch 0,01 g anzeigt. Die gefundenen Resultate werden zweckmässig in Kilogramm pro 1000 cbm Gas angegeben.

5. Cyan. Dasselbe kann, abgesehen von Schwefelcyanwasserstoff, Cyanmethyl und Cyanammonium, als Cyan oder als Cyanwasserstoff im Rohgase vorhanden sein. Da nur letzterer bei der Absorption durch Alkalilösung ausschliesslich Cyanmetall, ersteres auch Cyanat nach der Gleichung

$$2\,CN + 2\,KOH = KCN + KCNO + H_2O$$

bildet und für dieses keine trennende Bestimmungsmethode bekannt ist, so kann man Cyan und Cyanwasserstoff überhaupt nur gemeinsam bestimmen. Nach Knublauch[1]) verwandelt cyanhaltiges Gas beim Durchleiten durch Alkalilösung, welche Eisenoxydulhydrat suspendirt enthält, seinen ganzen Cyangehalt in Ferrocyanverbindung, selbst wenn gleichzeitig grössere Mengen von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff vorhanden sind und sämmtliches Alkali in Carbonat oder Sulfid verwandelt ist.

Zur Bestimmung des Cyans im Rohgase eignet sich am besten die Methode von Leybold[2]). Man bereitet sich eine Natronlauge 1 : 3 und

---

[1]) D.R.P. 41930; J. Gasbel. **1888**, 374 u. 472.

[2]) J. Gasbel. **1890**, No. 23. Vgl. auch die neue Methode von Drehschmidt (J. Gasbel. **1892**, 268).

giebt in drei Woulff'sche Flaschen (von etwa 250 ccm Inhalt) je 20 ccm dieser Natronlauge. Ferner werden im 50 ccm-Cylinder 30 ccm Eisenvitriollösung 1 : 10 mit 20 ccm Natronlauge 1 : 3 ausgefällt und wird die Mischung nach dem Umschütteln in den Flaschen derart vertheilt, dass in die erste etwa 25 ccm, in die zweite 15 ccm, in die dritte 10 ccm kommen. In das Fabrikationsrohr, aus welchem die Probe entnommen werden soll, wird ein Glasrohr mittelst Kautschukstopfens eingesteckt, welches etwa bis zur Mitte des Rohres reicht; die Woulff'schen Flaschen werden auf das Rohr gestellt, an das Proberohr anstossend. An den Reinigungskästen wird die Probe einfach an den Probirhahnen angestellt. In 1 bis $1^1/_2$ Stunden leitet man 100 l Gas durch die drei Flaschen und misst das Quantum mittelst der Gasuhr, welche aber durch eine vorgelegte Flasche mit Hanf oder Watte vor Theer geschützt werden muss. Wo kein oder nur geringer Druck herrscht, lässt man die Probe durch einen Aspirator oder Körting-Sauger ansaugen.

Nach dem Durchleiten des Gases wird der Inhalt der drei Flaschen in einen Kolben zusammengegossen, die Flaschen werden gut ausgespült und alle Waschwasser in den Kolben gebracht. Hier wird die Lösung etwa $^1/_4$ Stunde gekocht, aber nicht länger, um Rhodanbildung zu vermeiden. Man filtrirt nach dem Absitzen und Erkalten vom Schwefeleisen etc. in einen 500 ccm-Messkolben ab und wäscht aus, bis einige Tropfen Filtrat nach dem Ansäuern mit Eisenchlorid keine Blaufärbung mehr ergeben. Es wird aufgefüllt und bei Bestimmungen vor dem ersten Reiniger 100 ccm, nach demselben 200 ccm herausgenommen, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und Eisenchloridlösung 1 : 10 im Ueberschuss zugesetzt.

Nach dem Absitzen muss die überstehende Flüssigkeit gelb sein. Man filtrirt das Blau durch ein Faltenfilter ab und wäscht wenig aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr gelb ist. Niederschlag sammt Filter bringt man in ein Bechergläschen und giebt etwas Wasser und wenig Natronlauge zu. Das Blau zersetzt sich rasch, man rührt mit einem Glasstäbchen um, verdünnt und filtrirt ab, zuerst unter Decantiren. Mit heissem Wasser wird das Filter nachgewaschen, bis das Filtrat kein Ferrocyan mehr enthält; es ist dies sehr rasch geschehen.

Das Filtrat dampft man unter dem gut ziehenden Abzuge in der Platinschale auf etwa 30 ccm ab und setzt Schwefelsäure 1 : 10 bis zu stark saurer Reaction hinzu. Nun wird auf dem Sandbad völlig abgedampft, bis Schwefelsäure entweicht, zuletzt über offener Flamme verdampft und geglüht. Den Rückstand nimmt man mit 100 ccm Schwefelsäure 1 : 10 auf und wäscht mit 50 ccm Wasser nach. Sollte etwas Eisenoxyd in der Schale haften, so löst man dasselbe in einigen Tropfen Salzsäure, giebt einige Tropfen Schwefelsäure hinzu und dampft ab, bis letztere beginnt, zu entweichen; der Rest wird in Wasser gelöst und zum Uebrigen gegeben.

Man hat schliesslich in einem 250 ccm-Kolben 150 bis 160 ccm Flüssigkeit; in dieselbe giebt man 1 ccm Kupfervitriollösung 1 : 10 und 10 g chemisch reines Zink. Der Kolben wird auf einem kochenden Wasserbade 3 bis 4 Stunden erhitzt und ist nach dieser Zeit die Reduction des Eisenoxydsulfats zu Oxydul sicher vor sich gegangen. Ein herausgenommener Tropfen darf auf Porzellan mit Rhodankalium keine rothe Farbe mehr geben. Man filtrirt nach dem Abkühlen im kalten Wasser durch ein Filter oder durch Glaswolle ab, wäscht aus und verdünnt auf ungefähr 400 ccm im Becherglas. Die schliessliche Titration geschieht mit Chamäleon. Dessen Concentration und Stellung des Titers vgl. J. Gasbel. — **1888**, S. 155 und dieses Werk und dieser Band S. 161[1]).

III. **Die Reinigungsmasse.** *A. Allgemeines.* Wir müssen hier nothwendiger Weise zum besseren Verständniss der gesammten analytischen Betriebscontrole der Gasfabriken einige Worte über den ganzen Reinigungsprocess (einschliesslich der reinigenden Thätigkeit von Vorlage, Condensatoren und Scrubber) sagen.

Auf den ersten Blick ist es zu verwundern, dass die Reinigung des Rohgases in den genannten drei Apparaten nicht eine grössere ist und dass daher den mit Raseneisenerz oder sonst einer geeigneten Masse (siehe weiter unten) beschickten Reinigern noch die Hauptarbeit aufgebürdet bleibt. So wird beispielsweise nach Leybold[2]) von dem Cyangehalt des Gases in Procenten abgeschieden:

in der Vorlage	3,76	Proc.
nach der Kühlung	1,62	-
nach dem Scrubber	45,09	-
nach dem 1. Reiniger	18,20	-
nach dem 2. Reiniger	8,16	-
nach dem 3. Reiniger	7,67	-
im Behältergas	15,50	-
	100,00	

Merkwürdiger Weise bleibt selbst im Scrubberwasser neben viel kohlensaurem Ammoniak und Schwefelammonium wenig Cyanammonium (und ebenfalls wenig Rhodan- und Ferrocyanammonium). Es bleibt vielmehr der grösste Theil des Cyans in der Eisenreinigung hängen, während noch eine geringe Menge in das Behältergas gelangt, zum Theil auch im Uhrwasser und Behälterwasser verbleibt.

---

[1]) Leybold hat mit dieser Methode der Cyanbestimmung sehr werthvolle, auf dieser Seite näher besprochene Versuche über den Gehalt des Rohgases an Cyan in den verschiedenen Stadien der Fabrikation angestellt.

[2]) J. Gasbel. **1890**, 239; Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch **13**, 185.

Diese scheinbar auffallende Thatsache der relativ geringen Absorptionsfähigkeit der den Reinigern vorausgehenden Apparate erklärt sich aber sofort, wenn man erwägt, dass die in diesen Apparaten bereits condensirten und absorbirten verunreinigenden Bestandtheile des Leuchtgases (man denke an Cyanammonium, Schwefelammonium etc.) wieder theils durch die Kohlensäure des Rohgases unter Zersetzung (Rückbildung von Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff) ausgetrieben, theils durch für ihre dauernde Absorption zu grosse Wärme der Apparate von Neuem verflüchtigt werden (wie beispielsweise das schon bei 36° flüchtige Cyanammonium in der heissen Vorlage).

Der Stickstoffgehalt der Kohlen wechselt etwa zwischen 1 bis 1½ Proc.; der Gehalt der daraus gewonnenen Gaskoks beträgt rund zwischen 1,2 und 1,4 Proc., und man kann nach Leybold (l. c.) die Menge des bei der Leuchtgasfabrikation flüchtig werdenden Stickstoffes zu 20 bis 43 Proc. des Gesammtstickstoffes veranschlagen. Von diesem flüchtigen Stickstoff geht etwa die Hälfte gasförmig in's Leuchtgas, ein geringer Theil bleibt im Theer, ein anderer destillirt als Ammoniak über, nur eine kleine Menge wird in Cyan[1]) umgebildet. Ist dessen Menge auch procentmässig nur gering, so summirt es sich in grossen Betrieben doch bedeutend, und es empfiehlt sich schon desshalb zur Gewinnung, weil Stickstoff im Cyan viel werthvoller ist, als im Ammoniak; 1 kg im Blutlaugensalz ist werth etwa 6 Mark, im Ammonsulfat dagegen nur 0,90 Mark. — Es werden nach Leybold in Deutschland und Oesterreich zusammen jährlich etwa 30 000 Ctr. gelbes Blutlaugensalz hergestellt; im Auslande noch etwa 20 000 Ctr.; ausserdem werden enorme Quantitäten Berlinerblau direct aus Rohlaugen von alten Reinigungsmassen ausgefällt. Cyankalium wird jährlich zu etwa 80 bis 100 t aus Blutlaugensalz fabricirt.

Das bei der trockenen Destillation der Steinkohlen entwickelte Ammoniak[2]) reicht bei Weitem nicht hin, um die sauren Bestandtheile des Rohgases (Kohlensäure, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff etc.) zu neu-

---

[1]) Die Bildung des Cyans bei der Kohlendestillation erklärt sich Pendrié (J. Gasbel. **1888**, 1006 aus J. de l'éclairage au gaz) durch folgende Formeln:

1. $C_2 + 4\,NH_3 = 2\,CN\,(NH_4) + 2\,H_2$.
2. $3\,C_2 + 8\,NH_3 = 4\,CN\,(NH_4) + 2\,CH_4$.
3. $CO + 2\,NH_3 = CN\,(NH_4) + H_2\,O$.
4. $CS_2 + 2\,NH_3 = CN\,(NH_4) + H_2\,S$.

[2]) Nach Versuchen von C. Schilling (Inauguraldissertation 1887, München; referirt von Leybold, Dingl. **265**, 218) zeigte sich die Ammoniakproduction sehr verschieden und betrug zwischen 0,094 und 0,284 kg auf 100 kg Kohle. Im Allgemeinen steigt und fällt dieselbe mit dem Gesammt-Stickstoff der Kohle. Von 100 Th. Stickstoff werden im günstigsten Falle 20 Proc., im Mittel nur 14 Proc. als Ammoniak gewonnen.

tralisiren, und es beruht auf dieser Thatsache gerade die sehr aussichtsvolle und rationelle Claus'sche Reinigung[1]), welche in Belfast im Grossbetriebe mit sehr gutem Erfolge eingeführt ist und auf folgenden Grundzügen beruht. Das vor dem Eintritt in die Scrubber durch einen Livesey'schen oder anderen Wascher von Theer befreite Gas zieht in continuirlichem Strome durch die fünf Scrubber und verlässt den letzten frei von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Am oberen Ende des zweiten Scrubbers tritt ein continuirlicher Strom von Ammoniakgas ein, mischt sich dort mit dem Rohgase und strömt mit demselben zusammen in den nächsten Scrubber. Oben auf den fünften Scrubber (also der Richtung des Rohgases entgegen) wird statt Wasser eine Flüssigkeit gepumpt, welche als Rückstand der Destillation von Ammoniakflüssigkeit aus den Ammoniakregenerationsapparaten verbleibt. Die Flüssigkeit wird durch Pumpen vom Boden des fünften auf den vierten Scrubber gepumpt u. s. w., bis sie am Boden des letzten Scrubbers anlangt. Auf dem Wege durch die Scrubber nimmt die Waschflüssigkeit die Verbindungsproducte des Ammoniaks mit der Kohlensäure und dem Schwefelwasserstoff aus dem Rohgase auf und bildet mit diesen das Gaswasser. Im ersten Scrubber absorbirt sie fast alle Kohlensäure, im zweiten deren letzte Spuren und den grössten Theil des Schwefelwasserstoffes, im dritten die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff und enthält zugleich viel freies Ammoniak, aus dem fünften zieht das Gas frei von Ammoniak ab. Wie aus dem erhaltenen Gaswasser der Schwefelwasserstoff und aus diesem der Schwefel abgeschieden, die Cyanverbindungen und das kohlensaure Ammoniak gewonnen und das freie Ammoniak durch Destillation regenerirt wird, ist eingehend in Joly's citirter Abhandlung beschrieben.

Im Anschlusse an die Ammoniakreinigung sei hier ein nicht minder wichtiger Process, die continuirliche Reinigung mit Hülfe von Sauerstoff[2]) erwähnt. Der Process basirt auf dem von L. Brin und A. Brin in Paris angegebenen Verfahren[3]) zur Gewinnung von comprimirtem Sauerstoff. Trockene Luft wird über aus salpetersaurem Baryt hergestellten schwammigen, absolut reinen und wasserfreien Baryt, welcher in einer Anzahl auf 500—600° erhitzter und in einem gemeinschaftlichen Ofen liegender Retorten vertheilt ist, zur Absorption des Sauerstoffes gesaugt.

[1]) Claus, D.R.P. 23763 u. 39277; Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch **6**, 184 u. **9**, 226; Joly in J. Gasbel. **1887**, 1033; Biedermann's Jahrbuch **10**, 215; Hunt, Journ. of Gaslighting **1891**, 1004; Chem. Z. Rep. **1892**, 23.

[2]) Valon and Brin's Oxygen Company Limited zu Westminster (D.R.P. 45439); Biedermann's techn.-chem. Jahrbuch **11**, 202; The Gas World **1888**, 693; Vortrag von Hunt, Jour. of Gaslighting **1891**, 1004 durch Chem. Z. Rep. **1892**, 23.

[3]) D.R.P. 34405; Biedermann's Jahrbuch **8**, 101; D.R.P. 46730; Biedermann's Jahrbuch **11**, 119; Chem. Z. **1889**, 468.

Der freie Stickstoff wird durch die Pumpen entfernt. Ist der Baryt mit Sauerstoff gesättigt, so werden die Retorten auf 800° erwärmt, worauf man den freiwerdenden Sauerstoff mit Hülfe des Vacuums nach einem Behälter absaugt.

Der Sauerstoff tritt hinter dem Auslass des Exhaustors ein aus einem kleinen Gasbehälter, welcher aus einem Stahlcylinder mit comprimirtem Sauerstoff gespeist wird. Der Zusatz beträgt (bei einem Gehalte von ca. 1400 g SH_2 in 100 cbm Gas, entsprechend 0,9 Vol.-Proc. SH_2) etwa 0,60 Vol.-Proc.

Mit Hülfe dieser bedeutungsvollen neuen Reinigungsmethode werden unter Beseitigung der Eisenoxydreiniger aus dem Leuchtgase der Schwefelwasserstoff bezw. andere geschwefelte Verbindungen und die Kohlensäure gleichzeitig durch Kalk[1]) entfernt. Wendet man bei der Sauerstoffreinigung aber Eisenoxydreiniger an, so wird die Gasreinigungsmasse fortwährend „in situ“ regenerirt und es genügen auf 100 g im Rohgase enthaltenen Schwefelwasserstoff 44 l Sauerstoff, um das gebildete Schwefeleisen zu oxydiren, also etwa $^1/_5$—$^1/_4$ mehr, als der Rechnung entspricht.

Bei Anwendung von Kalk ergaben die Versuche dasselbe Verhältniss des Sauerstoffes zum Schwefelwasserstoff wie bei Eisenoxyd als das vortheilhafteste. Hierbei wird der Schwefelwasserstoff durch den Kalk absorbirt, aber nicht wie bei der gewöhnlichen Kalkreinigung durch die Kohlensäure wieder verdrängt und vorwärts getrieben, sondern die zuerst gebildete Verbindung $Ca\,S_2\,H_2$ wird durch den Sauerstoff unter Abscheidung von Schwefel oxydirt:

$$Ca\,S_2\,H_2 + O = Ca\,.\,SH\,.\,OH + S.$$

Die hierbei entstehende Calciumverbindung vermag von Neuem Schwefel aufzunehmen. Die gebrauchte Reinigungsmasse besteht aus Schwefel und kohlensaurem Kalk, also aus unschädlichen Substanzen gegenüber der sonstigen ausgebrauchten Kalkmasse. Der gebildete Schwefel kann durch

[1]) Bekanntlich wird in England meistens nur mit Kalk (seltener mit Kalk und Eisenoxyd in getrennten Kästen) gereinigt, wobei man unter Verzicht aut Ferrocyangewinnung aus der stark rhodanhaltigen gebrauchten Reinigungsmasse in letzterer nur den Schwefel in gewinnbarer Form (seine Gewinnung ist aber momentan in England nicht rentabel) erhält. Die Gasreinigung mit Zufuhr von Sauerstoff bietet nun für die Anwendung von Kalk verschiedene Vortheile, gegenüber der Eisenoxyd-Reinigung. Nicht nur wird durch den Sauerstoff die Belästigung durch den ausgebrauchten, intensiv und übel riechenden Kalk vermieden, sondern die Wirkung des Sauerstoffes ist bei Anwendung von Kalk auch entschieden grösser als bei Eisenoxyd, ebenso steht die Verwendung von Kalk in Bezug auf günstige Druckverhältnisse in den Reinigern (nicht mehr als ca. 500 mm Druck, wovon höchstens $^1/_3$ bis $^1/_2$ durch die Reiniger verursacht) über dem Eisenoxyd.

Erhitzen der ausgebrauchten Reinigungsmasse und Sammeln in Kühlräumen leicht gewonnen werden. Die Kosten der Sauerstoffreinigung hängen vom Schwefelgehalte des Rohgases beim Eintritt in die Reiniger und von den Herstellungskosten des Sauerstoffes ab. 100 cbm Sauerstoff sollen unter Anrechnung von Abnützung, Reparatur und Verzinsung der Apparate auf M. 17,6 zu stehen kommen.

Der vor Einführung der Sauerstoffreinigung übliche Luftzusatz zum Gase bewirkte eine Verringerung der Leuchtkraft im Mittel um 0,5 Proc. auf das Procent Luft; bei 0,75 Proc. Luftzusatz betrug diese Zahl 1,4 Proc., 4,80 Proc. Luft dagegen 0,4 Proc. Es sank also bei höherem Luftgehalte der Einfluss derselben.

Gleichzeitig sei hier erwähnt, dass man den die Leuchtkraft vermindernden Einfluss der Kohlensäure (ausgedrückt in Procenten der Gesammt-Leuchtkraft des Gases) zu 6—11 Proc. auf das Procent Kohlensäure berechnet hat, welcher Verlust aber durch Wahl geeigneter Brenner fast auf die Hälfte reducirt werden kann.

Die Rhodanbildung tritt bei der Gasreinigungsmasse immer da in den Vordergrund, wo alkalische Substanzen mit ihr vorwaltend in Berührung kommen. Desshalb enthalten die englischen Kalkreiniger vorwaltende Mengen von Rhodancalcium, desshalb nimmt die Rhodanbildung auch bei unserer Eisenoxydreinigung entschieden zu, sowie die Scrubber nicht richtig functioniren, also sowie mehr Ammoniak mit der Reinigungsmasse in Berührung kommt. Desshalb hat auch die sonst sehr gute und am Rhein fast ausschliesslich zur Verwendung gelangende Lux'sche Masse in Folge ihres kleinen Alkaligehaltes den Nachtheil, dass sie die Rhodanbildung auf Kosten der Doppelverbindungen von Ferrocyaneisen und Ferrocyanammonium, welche den eigentlich werthvollen Bestandtheil der gebrauchten Reinigungsmassen ausmachen (siehe unten), befördert.

Die Gasreinigung ist noch keineswegs auf einer idealen Höhe angelangt und entschieden verbesserungsfähig. Man kann durchschnittlich annehmen, dass das Rohgas am Eingange in die Reinigerkästen 800—1800 g SH_2 in 100 cbm (entsprechend rund 0,5—1,2 Vol.-Proc.), sowie noch 40—110 g SC_2 (und sonstige Schwefelverbindungen), der unabsorbirt die Reiniger passirt, enthält. Man könnte nun diesen Schwefelkohlenstoff, der beim Brennen des Gases die in hygienischer wie in technischer Richtung (für manche empfindliche Farben u. dgl.) nicht unbedenkliche schweflige Säure giebt, dadurch absorbiren, dass man beispielsweise etwas Kalkhydrat in die Reiniger brächte. Es würden dann folgende zwei Reactionen vor sich gehen:

1. $Ca\,O + H_2\,S = Ca\,S + H_2\,O$,
2. $Ca\,S + CS_2 = CS_3\,Ca$ (Sulfocarbonat).

Gleichzeitig würde durch den Kalk auch der Gehalt an Kohlensäure bedeutend vermindert, also die Leuchtkraft des Gases entsprechend erhöht.

Die in Deutschland vorwaltende Reinigung mit Raseneisenerz erfolgt in der Weise, dass letzteres fein gemahlen mit dem gleichen Volumen Sägespäne[1]) gut vermischt auf in 3 Etagen übereinander stehende Holzhürden vertheilt wird. Das Ganze befindet sich in eisernen Kästen, von welchen beispielsweise drei zu einem System vereinigt sind.

Der chemische Vorgang bei der Reinigung ist:

$$Fe_2O_3 + 3H_2S = Fe_2S_3 + 3H_2O$$

und ausserdem auch:

$$Fe_2O_3 + 3H_2S = 2FeS + S + 3H_2O.$$

Wenn die Reinigungsmasse mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, so wird der betreffende Reiniger ausgeschaltet und die Masse durch Ausbreiten an der Luft und Anfeuchten regenerirt:

$$Fe_2S_3 + 3O + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3S.$$

Diese Regeneration lässt sich etwa 20mal wiederholen, wobei natürlich mit jedem Male der Gehalt an freiem Schwefel wächst. So erhält man schliesslich eine ausgebrauchte Masse mit 30—50 Proc. Schwefel[2]) neben viel in Wasser unlöslichen Ferrocyanverbindungen (siehe unten), das werthvolle Ausgangsmaterial für die Darstellung von Berliner Blau und Ferrocyankalium. Ausserdem ist vorhanden Rhodanammonium, Schwefelammonium, Schwefeleisen, etwas regenerirtes Eisenoxydhydrat, Rhodaneisen, Theersubstanzen, schwefelsaures Ammoniak, hygroskopisches Wasser (letzteres bis gegen 30 Proc.) etc.

Am Rhein und in Norddeutschland existiren zahlreiche Fabriken, welche die gebrauchte Reinigungsmasse (unter theilweisem Bezug aus Belgien, Frankreich und der Schweiz) verarbeiten (vgl. die auf S. 942 mitgetheilten Productionszahlen für Blutlaugensalz und Cyankalium). Die Missstände bei der Verarbeitung der gebrauchten Reinigungsmassen ergeben sich einmal aus ihrer je nach Art und physikalischer Beschaffenheit des Reinigungsmateriales und nach mehr oder weniger rationeller Leitung des ganzen Betriebes ausserordentlich wechselnden Zusammensetzung[3]), sodann aus der relativen Schwierigkeit, Massen mit solch stark schwankender Zusammensetzung die werthvollen Bestandtheile möglichst quanti-

---

[1]) Oder statt dessen Torf, Spreu, Gerberlohe, Reishülsen u. dgl.

[2]) Bei der Deicke'schen Masse steigt der Schwefelgehalt bis zu 65 Proc. Vgl. auch die Abhandlung von E. Schilling jun. „Ueber Gasreinigungsmassen und ihre Maximalaufnahmefähigkeit an Schwefel“ (J. Gasbel. **1890**, 322; Biedermann's Jahrb. **13**, 184).

[3]) Nach Esop (Z. angew. Ch. **1889**, 305) variirt der Gehalt an HCNS zwischen $^3/_4$ und bis über 4 Proc., an NH_3 zwischen $^1/_4$ bis über 3 Proc. und an Ferrocyanverbindungen, ausgedrückt als $K_4FeCy_6 + 3H_2O$ zwischen 3 und 9 Proc. (Näheres über die Zusammensetzung frischer und gebrauchter Reinigungsmassen siehe im 3. Bd. der „Chemisch-technischen Untersuchungs-Methoden“.)

tativ und in möglichst concentrirter Flüssigkeit zu entziehen und endlich aus den unangenehmen Veränderungen, welche gebrauchte Reinigungsmasse beim Lagern erleidet. Nicht jede gebrauchte Masse kann sofort verarbeitet werden, sondern oft erst nach längerem Lagern, wodurch sie leider ihre Zusammensetzung bedeutend verändert. Es ist daher nach Esop[1]) in Wahl der Lagerräume, sowie in der Höhe der lagernden Schicht grösste Vorsicht geboten, da sehr leicht Erwärmung der Gasreinigungsmasse eintritt und diese bei ihrem bedeutenden Gehalt an freiem Schwefel der Verbrennunsgefahr ausgesetzt ist. Dabei oxydirt sich ein Theil des Schwefels, das Sulfocyan wird zersetzt, wobei das Ammoniak mit dem oxydirten Schwefel schwefligsaures und schwefelsaures Ammoniak bildet. Ein Theil des Sulfocyans geht in Ferrocyan über und derartige „verbrannte" Gasmassen[2]) enthalten dann gegen ihre ursprünglichen Bestandtheile viel Ferrocyan und Ammoniumsulfat.

Zur Verarbeitung der gebrauchten Massen auf Rhodan- und Ferrocyanverbindungen laugt man dieselben nach Esop in Shank'schen Kästen oder in mit Rührwerk versehenen geeigneten grossen Gefässen zunächst durch Wasser behufs Gewinnung der löslichen Sulfocyanate in möglichst concentrirter Lösung aus. Das Auslaugen der in Wasser unlöslichen Ferrocyaneisenammonium-Doppelverbindungen (siehe unten) erfolgt dann nach Zusatz von Kalk und Natriumsulfat. Durch den Aetzkalk soll ein Theil des Ammoniaks frei werden, Calciumsulfat und Aetznatron entstehen, welch letzteres auf die Ferrocyan-Doppelverbindungen lösend wirkt. Man kann auch die Sulfocyanate und Ferrocyanate zugleich auflösen, wobei man alsdann die Kalkmenge so zu bemessen hat, dass auch das Rhodanammonium zersetzt wird. Die Lauge wird alsdann durch fractionirte Fällung auf Berliner Blau und Rhodansalze verarbeitet.

Sehr beachtenswerthe Beiträge zur Kenntniss der Gasreinigungsmasse hat Bunte[3]) geliefert. Geht man von den beiden Körpern $(NH_4)^{12}$ $(Fe\,Cy_6)^3$ und $Fe^4(Fe\,Cy_6)^3$ aus, so sind theoretisch folgende Doppelverbindungen möglich:

1. $(NH_4)^3\,Fe^3\,(Fe\,Cy_6)^3$; 2. $(NH_4)^6\,Fe_2\,(Fe\,Cy_6)^3$ und
3. $(NH_4)^9\,Fe\,(Fe\,Cy_6)^3$.

Darin verhält sich die Menge des Ammoniaks zu der des Cyans wie

1. 17 : 156; 2. 34 : 156; 3. 51 : 156,

oder der Ammoniakgehalt der einzelnen Verbindungen beträgt:

1. 5,94 Proc.; 2. 11,91 Proc.; 3. 17,91 Proc.

Ammoniumferrocyanid ist im wässerigen Auszug höchstens in Spuren

[1]) Z. angew. Ch. **1889**, 305.

[2]) Analysen sind mitgetheilt im 3. Bd. der „Chemisch-technischen Untersuchungs-Methoden".

[3]) J. Gasbel. **1888**, 542; Biedermann's tech.-chem. Jahrb. **11**, 204.

nachweisbar, dagegen ist Eisenferrocyanid in manchen Massen vorhanden. Der Ammoniakgehalt wechselt je nach der Grösse der Condensation und wird sich je nach dem Gehalte daran die Verbindung 3, 2, 1 oder sogar Berliner Blau bilden. Am häufigsten wurde von Bunte das Verhältniss 17 Ammoniak : 156 Cyan gefunden; oft war die Ammoniakmenge noch geringer, was auf die gleichzeitige Anwesenheit von Berliner Blau hinweist. Eine Trennung der drei Verbindungen ist bis jetzt nicht gelungen.

Im 3. Bande dieses Werkes finden sich nähere Angaben der Literatur und chemischen Zusammensetzung der gebräuchlichsten frischen und ausgenutzten Reinigungsmassen, so dass wir uns hier begnügen auf die übrigen Massen ausser Raseneisenerz, Kalk und der nur noch historisches Interesse bietenden Laming'schen Masse (mit überschüssigem Kalk versetzter Eisenvitriol) hinzuweisen. Es sind dies die namentlich in der Rheingegend verwendete Lux'sche Masse, ferner die Deicke'sche Masse, die Masse von Mattoni, die in München eingeführte, nur für grössere Betriebe geeignete Superphosphat-Reinigung[1]), sowie endlich verschiedene andere, im 3. Bande erwähnte neuere Reinigungsmassen.

Wir wenden uns nach diesem allgemeinen, aber für die richtige Erfassung der analytischen Controle der Gasreinigung unbedingt nothwendigen Ueberblick zur Untersuchung der Reinigungsmassen selbst, wobei wir annehmen, dass es sich um Raseneisenerz, dem in Deutschland weitaus am häufigsten gebrauchten Absorptionsmaterial, handle. Die für anderes Reinigungsmaterial sich ergebenden Abweichungen für die Analyse der frischen Masse wird jeder tüchtige Analytiker unter Zugrundelegung der im 3. Bande sich findenden Angaben über die chemische Zusammensetzung dieser Massen, resp. fussend auf einer eigenen qualitativen Analyse derselben, selbst bestimmen können.

B. Die Analyse der frischen Masse, d. h. der Mischung des Raseneisenerzes mit den Sägespänen oder sonstigem Auflockerungsmaterial wird, falls man die Mischung im eigenen Betriebe selbst herstellt, nicht vorgenommen. Man analysirt vielmehr nur das zu dieser frischen Masse verwendete Raseneisenerz. Die Mischung des letzteren mit dem Auflockerungsmaterial aber unterzieht man nach Knublauch[2]) einer praktischen, mehrere Tage

---

[1]) Ueber diese von Bolton und Wanklyn herrührende Reinigung, welche das Ammoniak bis auf die letzten Spuren aus dem Gase unter Wegfall jeder Scrubberberieselung entfernt, hat Ries (J. Gasbel. **1887**, 1061) und über ihre analytische Controle E. Schilling (ibidem **1888**, 481) Mittheilung gemacht. Das durchschnittlich zweimal in den Apparaten zur Verwendung gelangende Superphosphat wird als bis zu 7—8 Proc. Stickstoff angereichertes Ammoniak-Superphosphat wieder an die chemische Fabrik zurückgesandt, von welcher das Superphosphat bezogen wurde.

[2]) J. Gasbel. **1882**, 806.

dauernden Reinigungsprobe en miniature, indem man sowohl die auf ihre Absorptionsfähigkeit für Schwefelwasserstoff und Cyan zu prüfende Masse (resp. eine Mischung von 1 kg Eisenerz mit 100 g Sägemehl) als auch eine in ihrer Wirkung genau bekannte zum Vergleiche dienende typische Reinigungsmasse in einem besonderen Versuchsapparate[1]) mehrere Tage lang unter wiederholter Regeneration der beiden Massen mit vor den Reinigern entnommenem Rohgase behandelt und schliesslich nach vollendeter Sättigung ihren freien Schwefel (nach S. 953) bestimmt, dessen Menge ein vergleichbares Maass des relativen Wirkungswerthes beider Massen abgiebt.

Das Raseneisenerz wird sich um so besser zur Reinigung eignen, je poröser und gehaltreicher an Eisenoxyd es ist. Einen Rückschluss auf die Porosität gestattet

a) die Bestimmung des cubischen Gewichtes nach dem Principe, wie solches bei der Analyse der Soda (S. 386) angegeben wurde.

b) Die Feuchtigkeit. 200 g Raseneisenerz werden in einer Porzellanschale auf einer 0,1 g noch scharf anzeigenden Wage (vgl. S. 11), besser aber auf der S. 185 beschriebenen Wage (welcher, wenn mit Gehäuse versehen, eine Empfindlichkeit von 0,05 g erhalten bleibt) abgewogen und im Dampftrockenschrank 4 Stunden getrocknet.

Die erhaltene und gewogene trockene Masse bildet nun das Ausgangsmaterial für die übrigen Bestimmungen. Man zerreibt zu diesem Zweck die ganze Menge rasch in einem geräumigen Porzellanmörser, siebt durch ein Sieb auf einen Bogen glattes, trockenes Packpapier, zerreibt den Siebrückstand von Neuem, bis alles durch das Sieb gegangen ist. Von der rasch durchgemischten gepulverten Masse nimmt man eine gute kleinere Durchschnittsprobe, die man nun im Achatmörser feiner pulvert.

c) Hydratwasser und organische Substanz. Etwa 2 g des erhaltenen feinen Pulvers werden zunächst schwach im bedeckten Platintiegel bei hin und her bewegter Flamme, später stärker im schiefliegenden Tiegel erhitzt. Den Inhalt des erkalteten Tiegels befeuchtet man mit Ammoniumnitratlösung, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt den bedeckten Tiegel zuerst sehr schwach, später stärker. Nach dem Wägen wird die ganze Procedur mit Ammoniumnitratlösung wiederholt, bis Gewichtsconstanz festgestellt ist. War im Eisenerze Calciumcarbonat vorhanden, so muss man den gebildeten Aetzkalk durch (auf die eben beschriebene Operation folgendes) schliessliches Befeuchten mit Ammoniumcarbonatlösung, Verdampfen und schwaches Erhitzen wieder in Calciumcarbonat zurückverwandeln. Da das im Raseneisenerz vorhandene Eisenoxydul sich beim Glühen und nachfolgenden Behandeln mit Ammonium-

[1]) Beschrieben im 3. Bd. dieses Werkes.

nitrat in Eisenoxyd verwandelt, so hat man die sub e) gefundenen Procente Eisenoxydul mit 0,1111 zu multipliciren und das erhaltene Product dem direct gefundenen Glühverluste hinzuzuaddiren.

Will man annähernd die organische Substanz wissen — was insofern einen gewissen Werth hat, als sehr lockere, d. h. also zur Reinigung gut geeignete Raseneisenerze gewöhnlich auch viel organische Substanz enthalten —, so mache man unter Berücksichtigung des auf S. 664 bei „Kalkstein" Gesagten eine Kohlenstoffbestimmung, wobei man selbstverständlich den Kohlenstoff etwa vorhandenen Calciumcarbonates durch eine besondere Kohlensäurebestimmung in Abrechnung zu bringen hat.

d) Gesammteisen. 2,5000 g des nach oben im Achatmörser feingepulverten Erzes werden zunächst zur Zerstörung des grössten Theiles der organischen Substanz im Platintiegel gelinde geglüht, alsdann in einer Porzellanschale mit wenig Wasser zu einem gleichmässigen, dicken Brei verrührt und mit Chlorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung des Eisens erwärmt. (Nöthigenfalls vollzieht man die Lösung, falls sie Schwierigkeit bietet, in einem Kochfläschchen mittelst rauchender Salzsäure unter mässigem Erwärmen.) Nach Zusatz von etwas chlorsaurem Kali dampft man auf dem Wasserbade zur vollkommenen Trockne, löst den erkalteten, mit Salzsäure befeuchteten Rückstand (Behandlung genau wie bei „Kalkstein" S. 656 angegeben) unter Zusatz von warmem Wasser und filtrirt in einen 250 ccm-Kolben. 100 ccm (= 1 g ursprünglicher Substanz) werden mit Ammoniak gefällt, der ausgewaschene Niederschlag wird in verdünnter, reiner Schwefelsäure (1 : 4) gelöst, die Lösung mit Zink reducirt und nach starkem Verdünnen mit Wasser mit einer etwa 1 proc. Chamäleonlösung titrirt[1]).

e) Eisenoxyd, resp. Eisenoxydul. Ebenfalls 2,5 g Raseneisenerz werden mit wenig Wasser in einem 250 ccm-Kolben zu einem dünnen Brei verrührt, durch den man bis zur völligen Austreibung aller Luft Kohlensäure leitet. Alsdann fügt man, ohne das Einleiten der Kohlensäure zu unterbrechen, concentrirte (event. rauchende) Salzsäure hinzu, erwärmt $^1/_2$—1 Stunde bis zur völligen Lösung, lässt im Kohlensäurestrom erkalten, füllt zur Marke auf und titrirt 100 ccm von der abgeklärten Flüssigkeit mit Zinnchlorür oder mit Chamäleon.

C. Die gebrauchte Reinigungsmasse. a) Die Cyanbestimmung. Wir besprechen von den äusserst zahlreichen für diesen Zweck angegebenen Methoden, von welchen die bekannteren weiter unten mit Quellenangaben citirt sind, eingehender das Verfahren von Moldenhauer und Leybold

[1]) Wegen Vermeidung der directen Titration einer salzsauren Eisenoxydullösung unter Zusatz von Mangansulfat siehe S. 663.

und das Knublauch'sche Verfahren. Ersteres halten wir für die einfachste und beste aller hierher gehörigen Methoden, letzteres wird augenblicklich am häufigsten in Gasfabriken angewendet, erfordert aber grössere Erfahrung und Aufmerksamkeit.

α) Nach Moldenhauer und Leybold[1]) bringt man 50 g der zerkleinerten Reinigungsmasse in einen Literkolben und fügt 100 ccm einer Flüssigkeit hinzu, welche 10 Proc. Natronhydrat und 2 Proc. Soda gelöst enthält. (Bei Massen, welche nicht über 3—4 Proc. Blau enthalten, genügt 6 Proc. Natronhydrat nebst 2 Proc. Soda in Lösung.) Nach 4—5 stündigem Stehen auf einem warmen Sandbade wird mit destillirtem Wasser auf 1030 ccm aufgefüllt (30 ccm ist das Durchschnittsvolumen von 50 g Masse. Der Literkolben hat eine dieses Volumen angebende, zweite obere Marke am Halse). 100 ccm Filtrat werden in einer Porzellanschale unter einem gut ziehenden Abzuge auf 10 ccm verdampft, wobei das Ammoniak fortgeht. Zu der in eine Platinschale gebrachten Flüssigkeit fügt man langsam 25 ccm Schwefelsäure (1 : 10). Man dampft unter dem Abzuge ab und glüht zur Zerstörung der organischen Substanz. Die gelbe, aus Eisenoxydulsulfat und Natriumbisulfat bestehende Schmelzmasse wird unter Erwärmen in 100 ccm Schwefelsäure (1 : 10) gelöst, mit 50 ccm warmem Wasser nachgespült und in einem etwa $^1/_4$ Liter fassenden Kolben mit 10 g reinem Zink, sowie 1 ccm einer 10 proc. Lösung von reinem Kupfervitriol (letzterer beschleunigt die Reduction wesentlich) versetzt. Nach 3 stündiger Reduction auf dem Wasserbade wird die Lösung kalt filtrirt (zur Abscheidung des ausgeschiedenen Kupfers) und das auf 0,4 Liter verdünnte Filtrat mit Chamäleon titrirt. ($12^1/_2$ g krystallisirtes Salz zu 2 Liter gelöst; 100 ccm hiervon mit 700 ccm destillirtem Wasser versetzt. 1 ccm dieser Lösung = 10 mg Blutlaugensalz oder 6,78 mg Berlinerblau.) Die Multiplication des Eisentiters mit 5,119 giebt das äquivalente Berlinerblau. Für das Färben des Wassers müssen 0,4 ccm Chamäleon in Abzug kommen.

Man hat sich bei dieser Bestimmung wohl daran zu erinnern, dass entsprechend der Gleichung

$$Fe_7\,Cy_{18} + 12\,Na\,OH = 3\,Fe\,Cy_6\,Na_4 + 2\,Fe_2\,O_6\,H_6$$

von den 7 Atomen Eisen des in der Masse vorhandenen Ferrocyans nur 3 Atome zur Titration gelangen.

β) Knublauch[2]) hat seine Methode in folgender Weise modificirt. 10 g gut zerriebener Masse werden mit 50 ccm 10 proc. Kalilauge in einem 250 ccm-Kölbchen, das noch eine Marke für 255 ccm hat, 16 Stunden in

[1]) J. Gasbel. **1889**, 153; Biedermann's techn.-chem. Jahrb. **11**, 207.
[2]) J. Gasbel. **1889**, 452; Biedermann's Jahrb. **12**, 200.

der Kälte behandelt (beim Kochen entwickelt sich Schwefelwasserstoff und bedeutende Mengen anderer störender Verbindungen gehen in Lösung). Man füllt hierauf zur Marke 255 auf (5 ccm = 10 g Substanz), schüttelt gut durch und filtrirt. 100 ccm Filtrat giesst man in eine heisse, saure Eisenchloridlösung (60 g Eisenchlorid und 200 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,19 pro 1 Liter) unter Umrühren und Erwärmen der Flüssigkeit. Hierauf wird die heisse Flüssigkeit durch ein Faltenfilter in einem Heisswassertrichter filtrirt. Der Blauniederschlag wird mit dem Filter in das Fällungsbecherglas zurückgebracht und mit 20 ccm ($^2/_5$ von 50) der 10 proc. Kalilösung übergossen. Man breitet das Filter zweckmässig an den Wandungen des Becherglases aus und zertheilt den Niederschlag mit einem Glasstabe. Man lässt kurze Zeit stehen, zertheilt wiederholt die Klümpchen gut, giebt wenig Wasser zu und erwärmt gelinde. Die Flüssigkeit mit dem abgeschiedenen Eisenhydroxyd und den Filterfasern wird in einen Kolben von 250 ccm gespült.

Hierauf werden nach Auffüllung zur Marke 50 ccm des Filtrates mit $2^1/_2$ ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt und mit Kupferlösung (12—13 g reines schwefelsaures Kupfer pro 1 Liter, gestellt mit Lösung von reinem Ferrocyankalium, welches 4 g pro 1 Liter enthält) titrirt. Endreaction: auf Filtrirpapier ein Tropfen der Flüssigkeit und in einiger Entfernung davon ein Tropfen verdünnter Eisenlösung. Man kann nun, und wenn Nitroprussidnatrium sofort eine deutliche Reaction auf Schwefelwasserstoff in der Flüssigkeit giebt, muss man (in letzterem Falle nach Schütteln der Flüssigkeit mit 1—2 g kohlensaurem Blei) filtriren und im Gegensatze zum erwähnten „Tupftiter“ den „Filtrirtiter“ machen. Man giesst die ersten Tropfen des Filtrates weg und prüft das absolut blanke, keine Spur Kupferniederschlag enthaltende Filtrat. Endreaction: statt bläulichen Tones meistens ein bräunlicher; der Uebergang ist bei Zusatz von sehr wenig einer ganz verdünnten Lösung von Rhodansalz zu dem Filtrate noch schärfer. Man giebt beim „Filtrirtiter“ je 0,2 ccm Kupferlösung zu, filtrirt, giesst den Filtrirüberschuss wieder in das Glas und so fort bis zum Eintritt der Endreaction. Die Differenz zwischen Tupf- und Filtrirtiter liegt für die angegebene Concentration nicht über 0,6 ccm. Beträgt die Differenz ausnahmsweise mehr, dann ist noch eine Cyaneisenverbindung, die einen von der gesättigten Ferrocyanverbindung abweichenden Eisengehalt hat und wahrscheinlich noch geringe Mengen Schwefel enthält, vorhanden. Nach Knublauch soll man in diesen Fällen einerseits Tupftiter und zwar ohne Eisenchloridzusatz, lediglich auf das ja stets etwas eisenhaltige Papier, andererseits Filtrirtiter machen und das Mittel von beiden nehmen.

Weitere Verfahren (vgl. auch S. 520—522 und S. 359 dieses Bandes) zur Bestimmung des Cyans in Gasreinigungsmassen haben u. A. mitgetheilt:

Leschhorn[1]), Arnold[2]), Gasch[3]), Schmitt[4]), Zaloziecki[5]). Die ältere Methode von Drehschmidt[6]) giebt nach uns aus der Praxis gewordenen Mittheilungen unrichtige Resultate; über seine neue Methode[7]) liegen uns noch keine praktischen Erfahrungen vor.

b) Freier Schwefel. Etwa 3—5 g der bei 70—80° getrockneten, fein gepulverten und gut gemischten Reinigungsmasse kommen in eine Glasröhre, welche in ihrem unteren Theile an einer Stelle durch Ausziehen verengt ist und dort mit einem locker eingefügten Pfropfen von ausgeglühtem Asbest versehen ist. Die Glasröhre wird mittelst eines Korkes auf ein gewogenes Fractionirkölbchen aufgesetzt Man giesst nun wiederholt Schwefelkohlenstoff auf, bis (nach etwa 6—12 maligem Wiederholen) aller Schwefel in Lösung gegangen ist, was man an dem Verschwinden des gelbbraunen Ringes in der Extractionsröhre ziemlich sicher wahrnehmen kann. Der im Kölbchen sich ansammelnde Schwefelkohlenstoff wird durch Einstellen des ersteren in warmes Wasser abdestillirt. Das Kölbchen wird schliesslich bei 70—80° getrocknet. Die Gewichtszunahme ist gleich dem Gehalt an freiem Schwefel.

c) Gesammtschwefel. Die Bestimmung desselben erfolgt zweckmässig nach der vom Verfasser empfohlenen Methode zur Schwefelbestimmung der Pyrite (S. 230 Nota 1). Etwa 0,5 g der nach No. a vorbereiteten Reinigungsmasse werden in einer geräumigen Platinschale mit der fünfzigfachen Menge der Mischung von 6 Th. kohlensaurem Natron und 1 Th chlorsaurem Kali innig gemischt und die noch mit einer reinen Schicht der Chloratmischung bedeckte Masse geschmolzen.

d) Schwefelsaures Ammoniak, Schwefelcyanammonium und Ammoniak. 10 g der bei 70—80° getrockneten Reinigungsmasse bringt man in einen Literkolben, giesst Wasser von gewöhnlicher Temperatur hinzu und lässt unter öfterem Umschütteln etwa 1 Stunde lang stehen.

---

[1]) (Neue Methode) J. Gasbel. **1888**, 878; Biedermann's tech.-chem. Jahrb. **11**, 207. Die alte Methode von Leschhorn ist im Wesentlichen eine vereinfachte Knublauch'sche unter Wegfall der vorherigen Ausfällung des Berlinerblaus vor der Titration mit Kupfervitriol.

[2]) „Ammoniak und Ammoniakpräparate". Berlin, Fischer 1889, 100; Biedermann's Jahrb. **12**, 199.

[3]) J. Gasbel. **1889**, 966; Biedermann's Jahrb. **12**, 201.

[4]) Journ. des usines à gaz **1889**, 227; Biedermann's Jahrb. **12**, 201.

[5]) Z. angew. Ch. **1890**, 210. Unser auf S. 522 gegebenes Versprechen, die (auf S. 521 näher erläuterte) Zaloziecki'sche Methode in Anwendung auf Cyanbestimmung der Reinigungsmassen zu beschreiben, können wir mit Rücksicht auf nothwendige Raumersparniss leider nicht einhalten.

[6]) Post, „chem.-techn. Analyse", 2. Aufl., 1. Bd., 2. Lfg., S. 166.

[7]) J. Gasbel. **1892**, 221; Chem. Z. Rep. **1892**, 186.

Alsdann füllt man zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter dreimal je 100 ccm (= 1 g) ab. In der einen Portion bestimmt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure des schwefelsauren Ammoniaks, in der anderen ermittelt man nach Zusatz von Bromwasser die dem schwefelsauren Ammoniak + Schwefelcyanammonium entsprechende Menge Schwefelsäure[1]), und in der dritten bestimmt man durch Destillation mit Kalkmilch oder Magnesia das Ammoniak, wobei man letzteres durch überschüssige Schwefelsäure absorbiren lässt und den Ueberschuss unter Anwendung von Rosolsäure mit Normalalkali zurücktitrirt.

e) Gesammteisen (einschliesslich des an Cyan gebundenen). $2^1/_2$ g der bei 70° getrockneten Reinigungsmasse werden in einem Porzellantiegel geglüht. Den erkalteten Glührückstand erwärmt man mit Salzsäure, giesst die Flüssigkeit in einen $^1/_4$-Literkolben, füllt bis zur Marke auf und filtrirt 100 ccm durch ein trockenes Filter. Dieselben werden mit Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und die Lösung mit Ammoniak gefällt. Der gefällte und filtrirte Niederschlag wird in verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) gelöst, die Lösung mit Zink reducirt und mit Chamäleon titrirt.

f) Gesammteisen, welches als Oxyd und Oxydul vorhanden ist. $2^1/_2$ g der bei 70° getrockneten Substanz werden in einem $^1/_4$-Literkolben auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure etwa $^1/_2$ Stunde erwärmt. Hierauf füllt man zur Marke auf und filtrirt 100 ccm ab, mit welchen man genau nach No. e weiter verfährt. Die zwischen e und f sich ergebende Differenz im Eisengehalte entspricht dem als Cyanverbindung enthaltenen Eisen. Man kann auch das an Cyan gebundene Eisen aus dem nach S. 950 gefundenen Cyangehalt berechnen.

g) Bestimmung des Eisenoxyds neben Eisenoxydul. Man erwärmt $2^1/_2$ g Substanz im $^1/_4$-Literkolben auf dem Wasserbade mit Salzsäure unter Einleitung von Kohlensäure, lässt im Kohlensäurestrom nach beendeter Lösung erkalten, füllt zur Marke auf und nimmt 100 ccm der völlig geklärten Flüssigkeit zur Titration des Eisenoxyds mittelst Zinnchlorürs oder des Oxyduls mittelst Chamäleons.

h) Feuchtigkeit. 100—200 g Masse werden (wie beim Raseneisenerz S. 949 beschrieben) in einer Porzellanschale 5—6 Stunden bei unter 70° (50—70°) erwärmt[2]).

---

[1]) Das in diesem Falle gefundene Mehrgewicht von schwefelsaurem Baryt giebt mit 0,2532 multiplicirt den Gehalt an HCyS.

[2]) Nach Knublauch (J. Gasbel. **1889**, 452) tritt beim Trocknen bei 100—110° schon eine geringe Zersetzung ein und die Masse neigt dann beim darauf folgenden Pulvern zum Wasseranziehen, was zu beachten ist, wenn man die zuvor getrocknete Masse pulvert und das erhaltene feinere (durch ein Sieb

i) Glührückstand. Man erhitzt nach Drehschmidt[1]) 2,5 g der Masse in einem Porzellantiegel anfänglich sehr schwach über einem Bunsenbrenner, so dass der Schwefel eben anfängt zu verdampfen und sich nachher entzündet; später erhitzt man stärker und zerdrückt die zurückgebliebene zusammenhängende Masse mit einem Platindrahte, um die Verbrennung der organischen Substanz und die Zersetzung von gebildetem Eisensulfat zu befördern. Nachdem man etwa $^1/_2$ Stunde bei nicht allzu hoher Temperatur unter zeitweisem Umrühren erhitzt hat, lässt man erkalten, befeuchtet den Tiegelinhalt vorsichtig mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure oder Ammoniumnitrat, verdunstet auf dem Wasserbade zur Trockne, erhitzt den geschlossenen Tiegel zuerst schwach, nachher stärker und wiederholt diese Operation, bis der Tiegelinhalt keine Gewichtsabnahme mehr erleidet.

Es bleiben nach dem Glühen zurück das gesammte Eisen als Eisenoxyd, Sand, Thon und Kieselsäure als Hauptbestandtheile und in geringer Menge Kalk, Alkalien, Phosphorsäure u. s. w., sowie ein wenig Schwefelsäure. Die quantitative Bestimmung dieser verschiedenen Bestandtheile erfolgt nach bekannten analytischen Methoden.

k) Organische Substanz und Hydratwasser ergeben sich aus der Differenz von 100 und der Summe der sämmtlichen übrigen analysirten Bestandtheile.

Es seien hier noch einige Worte über die Probenahme der Reinigungsmassen gesagt. Zunächst kann nur dringend angerathen werden, von jedem neu bezogenen Waggon frischer Masse eine sorgfältige Durchschnittsprobe zu nehmen und genau auf die maassgebenden Bestandtheile, resp. sonstigen Factoren (Absorptionsfähigkeit, cubisches Gewicht) zu prüfen, da man sonst zu leicht zu Schaden kommt.

Die Durchschnittsprobe der gebrauchten Reinigungsmasse empfiehlt Knublauch[2]) ganz besonders sorgfältig zu nehmen, da (namentlich in kleineren Gasanstalten) der Gehalt der verschiedenen Haufen an Blau[3]) etc. sehr wechselt. Man achte auch auf das Vorhandensein der in der getrockneten Masse stets vorhandenen Knoten, welche innen meist unangegriffen sind. Die Probenahme und das Zerkleinern hat möglichst rasch zu geschehen, um Wasserverlust möglichst zu verhüten.

---

von 360 Maschen pro Quadratcentimeter getriebene) Pulver zum Ausgangspunkt für alle weiteren Bestimmungen nimmt. Bei gewöhnlichen Betriebsanalysen kann das vorherige Trocknen und feine Stossen auch ganz gut unterbleiben.

[1]) Post, „chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl., 1. Bd., 2. Lfg., S. 165.

[2]) J. Gasbel. **1889**, 452.

[3]) Das Rendement der verschiedenen Reinigungsmassen an Blau variirt etwa zwischen 2 und 8 Proc. (siehe 3. Bd. dieses Werkes). Am meisten hat die Masse von Deicke, am wenigsten die von Lux.

Bei Massen, welche Sägemehl enthalten, bleibt beim Stossen leicht ein Theil dieser Zusätze, welcher nicht so fein zu zerkleinern ist, auf dem in der Nota auf S. 954 genannten Siebe zurück. Ist dieser Rückstand bedeutend und kann nicht durch Vermischen vertheilt werden, so bestimmt man sein Gewicht und wägt alsdann zur Analyse 10 g vom durchgesiebten Pulver und vom Siebrückstand die entsprechende Menge in derselben Schale ab.

IV. Gaswasser. Die technische Prüfung beschränkt sich auf die Ermittelung des freien und gebundenen Ammoniaks und der Grade Beaumé des schwachen, des (durch Destillation) concentrirten Ammoniakwassers und des bei der Destillation im Rückstande verbleibenden Abflusswassers.

a) Die Prüfung des schwachen und starken Wassers erfolgt auf dieselbe Weise. Man ermittelt zunächst die Grade Beaumé. Schwache Wasser werden etwa zwischen 0,5 und 3° Bé., starke zwischen 10 und 18° Bé. zeigen. Aus den gefundenen Graden liest man das specifische Gewicht auf der entsprechenden Tabelle[1]) ab.

Nunmehr werden 20 ccm des Ammoniakwassers in eine Porzellantasse gebracht und mit etwa 200 ccm Wasser verdünnt. Man titrirt alsdann mit Schwefelsäure (S. 154) unter Anwendung von neutralem Lackmuspapier (S. 146) als Indicator. Die verbrauchten Cubikcentimeter Säure werden mit dem specifischen Gewichte des Ammoniakwassers[2]) getheilt. Man erhält so die für 20 Gramm Ammoniakwasser zum Neutralisiren nöthige Anzahl ccm titrirter Schwefelsäure und hieraus die Gewichtsprocente Ammoniak.

Oft will man auch wissen, wieviel Ammoniak im Gaswasser als freies oder kohlensaures und wieviel als Salmiak u. dgl. vorhanden ist. Man verfährt alsdann wie folgt. In eine blecherne (oder gläserne) Kochflasche von ungefähr 1 l Inhalt bringt man etwa 150 ccm reines Wasser und 20 ccm Ammoniakwasser. In der Oeffnung der Flasche sitzt ein Gummistopfen, durch dessen Durchbohrung eine gebogene kurze Glasröhre geht. Dieselbe trägt einen Kautschukschlauch, an dessen anderem Ende eine Glasröhre eingeschoben ist. Letztere taucht in eine mit etwa $^3/_4$ l Wasser gefüllte Porzellantasse. Das Wasser in der Tasse ist mit eben roth gemachter Lackmustinctur gefärbt. Nun wird die Kochflasche über freiem Feuer kräftig erhitzt. Das beginnende knatternde Absorptionsgeräusch zeigt die Entwicklung des Ammoniaks an, welche sich auch durch den auftretenden

[1]) Mitgetheilt im 3. Bd. dieses Werkes.

[2]) Selbstverständlich kann man auch (z. B. wenn die zu untersuchende Flüssigkeitsmenge zur Ermittelung der Grade Beaumé nicht ausreicht) das spec. Gewicht direct mittelst eines Pyknometers bestimmen und auf der oben genannten Tabelle die entsprechenden Grade Beaumé ablesen.

blauen Streifen an der Ausmündungsstelle des Glasrohrs in der Tasse zu erkennen giebt. Man lässt nun rasch und in geeigneten Intervallen die Säure hinzufliessen. Ist man dem Ende der Ammoniakentwicklung nahe gekommen, so regulirt man den letzten Säurezusatz mit Hülfe von Lackmuspapier. Obwohl keine Wasserkühlung bei diesem einfachen Apparate vorhanden ist und das Wasser sich in der Porzellantasse ziemlich erwärmt, sind die nach dieser Methode ausgeführten Ammoniakbestimmungen durchaus genau.

Hat man nun das freie und kohlensaure Ammoniak ermittelt, so unterbricht man das Kochen, giebt 2—3 Löffelchen Soda und etwas Wasser in das Blech und kocht von Neuem. Man erfährt jetzt das „gebundene Ammoniak".

b) Die Prüfung des Abflusswassers (von der Destillation des Gaswassers). Man kann für dieselbe sehr gut das soeben beschriebene Verfahren anwenden, wobei man etwa 100—250 ccm Abflusswasser der Destillation zuerst ohne Zusatz, dann mit Sodazusatz unterwirft. Das im ersteren Falle erhaltene Ammoniak ist in Folge der nicht lang genug fortgesetzten Destillation des Gaswassers im Abflusswasser verblieben, während das im zweiten Falle erhaltene gebundene Ammoniak beweist, dass nicht genug Kalk bei der Destillation angewendet wurde[1]).

Zur Bestimmung des Ammoniaks in dem Abflusswasser kann man auch vortheilhaft den Knublauch'schen Ammoniakprober[2]) anwenden. Man füllt mit dem zu untersuchenden Abflusswasser nach dem Erkalten ein mit Glasstöpsel versehenes Fläschchen von etwa 150 ccm Inhalt ungefähr $^2/_3$ voll, giebt einige erbsengrosse Stückchen Kalk hinzu und lässt ca. 3 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen. Von dieser Lösung werden 50 ccm in ein Messkölbchen filtrirt, wobei man jedoch die ersten trüben Tropfen fortlaufen lässt. Diese 50 ccm Filtrat giesst man in ein grösseres Kölbchen, färbt mit einigen Tropfen Rosolsäure roth und setzt aus dem Cylinder, welcher mit der beigegebenen Säure bis zur obersten Marke am Halse gefüllt ist, diese Säure nach und nach und schliesslich tropfenweise zu, bis die rothe Farbe in Gelb übergeht. Die verbrauchten Theilstriche geben direct die Theile Ammoniak pro 100000 Theile Wasser an. Ist der Gehalt des Wassers zu hoch, dass man mit einer Füllung des Cylinders nicht auskommt, so füllt man zum zweiten Male, aber dann nur bis zur 0-Marke.

---

[1]) Natürlich hat das hier Gesagte nur beschränkte Gültigkeit, d. h. man wird bei relativ viel vorhandenem freien resp. gebundenen Ammoniak auf unvollendete Destillation resp. ungenügenden Kalkzusatz schliessen können. Dagegen beweisen geringe Mengen freien oder gebundenen Ammoniaks Nichts.

[2]) Zu beziehen sammt Säure und Zubehör von E. Leybold's Nachf. in Köln für 13 Mark.

Ein gut abdestillirtes Wasser enthält nach Knublauch 0,012—0,030 Proc. d. h. 12—30 Th. Ammoniak pro 100 000 Theile.

c) Eine vollständige Analyse des Ammoniakwassers[1]) wird im technischen Betriebe nur selten nöthig werden. Man hat alsdann neben Gesammtammoniak und Gesammtschwefel Carbonat, Sulfid, Thiocyanat, Sulfat, Thiosulfat, Chlorid und Ferrocyanid zu bestimmen. Eine vorherige qualitative Analyse ist, soweit es sich um den Nachweis der eben genannten Salze handelt, kaum nöthig, da dieselben in allen Gaswassern vorzukommen pflegen.

a) Das Gesammtammoniak wird nach S. 956 durch Destillation von 20 ccm unter Zusatz von reiner Soda oder Magnesia bestimmt.

b) Zur Ermittelung des Gesammtschwefels werden 10 ccm concentrirtes (resp. 100 ccm schwaches) Wasser mit Wasserstoffsuperoxyd oxydirt, bis (unter Erwärmung) völlige Entfärbung eingetreten ist. Alsdann kocht man noch etwa $^1/_4$ Stunde, um das theilweise gebildete Thiosulfat in Sulfat überzuführen und fällt mit Chlorbarium. — Oder man versetzt das Ammoniakwasser allmählich mit salzsäurehaltiger, wässeriger Bromlösung, verdampft das überschüssige Brom, filtrirt und fällt das Filtrat mit Chlorbarium.

c) Carbonat. Man fällt 10 ccm starkes resp. 100 ccm schwaches Wasser mit ammoniakalischer Chlorcalciumlösung und bestimmt den kohlensauren Kalk.

d) Sulfid. Man versetzt 1 ccm starkes Wasser oder 100—2 ccm schwaches Wasser mit Zinksulfat und Chlorammonium und spritzt den ausgewaschenen Niederschlag in ein Wasserstoffsuperoxyd enthaltendes Becherglas. Die übrige Behandlung ist wie sub b. Vor dem Fällen muss filtrirt werden.

e) Thiocyanat. 50 ccm Gaswasser werden vollständig zur Trockene verdampft, der vier Stunden lang auf 100° erwärmte Rückstand[2]) wird mit starkem Alkohol digerirt, das Alkoholfiltrat verdampft, mit Wasser aufgenommen, filtrirt und mit Schwefligsäure und Kupfersulfat gefällt. Das Kupferrhodanat wird in Salpetersäure gelöst und mit Natronlauge gefällt. Das erhaltene Kupferoxyd, mit 0,96 multiplicirt, giebt die äquivalente Menge des Rhodanammoniums.

f) Sulfat. 250 ccm Gaswasser werden zur Trockene eingedampft; die wässerige filtrirte Lösung wird mit Salzwasser gekocht, darauf mit etwas Zinkoxyd versetzt und das Filtrat mit Chlorbarium gefällt.

g) Thiosulfat. Indem man vom Gesammtschwefel den Schwefel

---

[1]) Nach S. Dyson, Journ. Soc. Chem. Ind. **1883**, 229.

[2]) Unterlässt man dies Erhitzen, so wird später das Kupferrhodanat in so fein vertheiltem Zustande gefällt, dass die Filtration unmöglich wird.

von Sulfid, Sulfat und Thiocyanat abzieht, erhält man den Schwefel des Thiosulfates. Um richtige Resultate zu erhalten, sind selbstverständlich diese vier Bestimmungen, aus welchen sich das Thiosulfat durch Differenz ergiebt, mit grösster Sorgfalt auszuführen.

h) Chlorammonium. 50 ccm Gaswasser werden auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft; dann wird Wasser zugesetzt und die theerige Substanz abfiltrirt. Nun rührt man zu dem Filtrate eine Lösung von Kupfersulfat und Ferrisulfat in etwa gleichen Mengen, filtrirt die Lösung nochmals, setzt Salpetersäure und Silbernitratlösung zu dem Filtrate, kocht, lässt den Niederschlag absetzen und giesst die überstehende Flüssigkeit auf ein Filter. Bevor schliesslich das Chlorsilber abfiltrirt wird, digerirt man es mehrere Male mit Salpetersäure, um das von der Zersetzung des Silberthiosulfats herstammende Silbersulfid zu lösen.

i) Ferrocyanammonium. Etwa 100—250 ccm Gaswasser werden zur Trockene verdampft, der in Wasser gelöste Rückstand wird filtrirt und mit Eisenchlorid gefällt. Der Niederschlag wird mit Natronlauge zersetzt, das zurückbleibende ausgewaschene Eisenoxyd in Salzsäure gelöst und unter Zusatz von Mangansulfat mit Chamäleon titrirt. Das gefundene Eisen, multiplicirt mit 5,07, entspricht dem Gehalt an Ferrocyanammonium.

Anhang: Reiner Salmiakgeist und Ammoniaksalze.

1. Salmiakgeist. Ueber seine qualitative Prüfung auf Verunreinigungen (speciell Pyridin und Ammoniumcarbonat) wurde bereits S. 212 berichtet. Man prüft zweckmässig die Durchschnittsproben der verschiedenen abgehenden, resp. ankommenden Flaschensendungen der Reihe nach mit folgenden Reagentien: Kalkwasser, Oxalsäure, Salzsäure + Chlorbarium, Salpetersäure + Silberlösung, Schwefelwasserstoff. Beim genauen Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure muss eine helle, klare, nicht nach Theer[1]) oder Naphtalin riechende Flüssigkeit resultiren. Bei der (S. 212 erwähnten) Prüfung auf Salpetersäure muss reines Ammoniak farblos bleiben.

Die neue Lunge'sche Gehaltstabelle[2]) ist im 3. Bande dieses Werkes mitgetheilt.

Oft ist es eine Betriebsaufgabe, ein Ammoniak von bestimmter Grädigkeit aus einem stärkeren Producte durch Verdünnen mit Wasser herzustellen. Das hierzu nothwendige Verhältniss beider Bestandtheile ermittelt man durch einen kleinen Laboratoriumsversuch, wobei man sich zur Herstellung der verschiedenen Versuchsmischungen von Wasser und Salmiakgeist geeigneter geräumiger Standcylinder (von etwa 40—45 cm Höhe, 10 cm lichter Weite und mehreren Litern Inhalt) bedient.

---

[1]) Qualitative Prüfung auf Theer vgl. Z. anal. Ch. **1891**, 104.

[2]) Lunge und Wiernik, (Z. anal. Ch. **1890**, 594).

2. Chlorammonium (vgl. S. 199). Die gut verriebene Durchschnittsprobe wird (zur Vermeidung von Klumpenbildung) alsbald zur Analyse abgewogen.

a) Gesammtchlor. 5 g zu 500, hiervon 20 ccm mit $^1/_{10}$ Silberlösung titrirt. (Man wird ca. 35 ccm von letzterer verbrauchen.)

b) Feuchtigkeit. Man trocknet in paarweise auf einander geschliffenen Uhrgläsern einige Stunden einige Gramme bei 90° und wägt.

c) Unlösliches in Wasser, Schwefelsäure, Kalk und organische Substanz. 50 g in Wasser gelöst, Unlösliches auf einem Filter, das mit einem genau gleich schweren zweiten Filter tarirt ist (S. 20), abfiltrirt und von dem auf 1000 ccm verdünnten Filtrate je 250 ccm für SO_3- und CaO-Bestimmung verwendet. Findet man mehr SO_3, als der gefundene CaO zu binden vermag, so verrechnet man den Ueberschuss als $(NH_4)_2SO_4$. Umgekehrt würde ein vorhandener Kalküberschuss als Chlorcalcium anzugeben sein. Ebenfalls 250 ccm des Filtrates werden nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit einer etwa 0,1 proc. Chamäleonlösung zur Ermittelung der organischen Substanz titrirt. Man muss hierbei der Einwirkung des Kaliumpermanganates etwas Zeit lassen. Der rohe Salmiak des Handels wird öfters 0,1 oder 0,2 Proc. organische Substanz enthalten. (Man kann, da es ja nur auf technische Prüfung ankommt, annehmen, dass 1 Gewichtstheil Chamäleon 5 Gewichtstheile organische Substanz oxydirt.)

Durch schwaches Glühen von 2—3 g Salmiak im gut bedeckten Platintiegel bei hin und her bewegter Flamme erfährt man den Glührückstand, dessen Gehalt an Chlornatrium man ermittelt. Letzteres zieht man vom gefundenen Gesammtchlor ab und erhält so das Chlorammonium.

Nach ähnlichen Grundsätzen werden Ammoniumsulfat (vgl. S. 200), Ammoniumnitrat (ibidem) etc. geprüft und analysirt.

V. Strassengas. 1. Verunreinigungen. a) Allgemeines. Als solche kommen für die analytische Prüfung in Betracht Gesammtschwefel, Schwefelkohlenstoff, organische Schwefelverbindungen, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Cyanverbindungen und Kohlensäure. Von diesen Bestandtheilen werden am häufigsten bestimmt der Gesammtschwefel und (qualitativ) der Schwefelwasserstoff. Letzterer soll in gut gereinigtem Leuchtgas gar nicht oder höchstens in Spuren vorhanden sein. Der weitaus überwiegende Theil des Gesammtschwefels besteht aus Schwefelkohlenstoff, welcher bei der Verbrennung des Gases die in hygienischer Beziehung und auch für manche Industrien (Färbereien etc.) schädliche schweflige Säure (resp. Schwefelsäure) bildet. Ebenso hat ein ungewöhnlich grosser Gehalt an Ammoniak (was aber nur bei unregelmässigem Betriebe vorkommen wird) hygienische und (bei Verwendung in Heiz- und Trockenapparaten von Färbereien und Druckereien) technische Bedenken. Mit russender Flamme brennendes Leuchtgas

erzeugt aus dem Ammoniak etwas Cyan, in einer „zurückgeschlagenen" Flamme tritt der von organischen Schwefelverbindungen stammende Schwefel zum Theil als Schwefelwasserstoff auf (siehe unten sub d). Nach Drehschmidt[1]) ist ein ungewöhnlicher Gehalt an Ammoniak oder Cyan namentlich auch den Gasmessern schädlich. (Cyanverbindungen geben Anlass zur Bildung von Ferrocyanverbindungen in Gasmessern, Gasleitungen u. s. w.) Ueber den die Leuchtkraft des Gases vermindernden Einfluss an Kohlensäure wurde bereits S. 945 berichtet. In den Kreisen der Gastechniker herrscht allgemein die Ansicht vor, dass über Maximalgehalt des Strassengases keine Vorschriften zu machen oder Wünsche zu äussern seien, sobald nur das Gas die vorgeschriebene oder garantirte Leuchtkraft hat. Es scheint uns aber doch zweckmässiger, auf möglichste Entfernung der Kohlensäure (durch mit der Eisenoxydreinigung leicht zu verbindende kleine Kalkreiniger) bedacht zu sein, namentlich im Hinblick auf die im Concurrenzkampfe mit der elektrischen Beleuchtung immer schärfer hervortretende Tendenz der künstlichen Erhöhung der Leuchtkraft des Gases, sei es nun durch Zusatz von (bekanntlich immer seltener werdenden) Cannelkohlen bei der Destillation oder durch Mischung des Gases mit Oelgas (Pintsch-Verfahren), mit Oxyölgas (Thatam-Process), oder mit dem carburirten Wassergasedes Lowe-Processes[2]).

Wir wenden uns nun b) zu den analytischen Prüfungen.

a) Der Gesammtschwefelgehalt wird jetzt in Deutschland ganz allgemein nach dem exacten Verfahren von Drehschmidt[3]) bestimmt.

Dasselbe besitzt vor dem früher bei uns fast ausschliesslich gebrauchten Valentin-Tieftrunk'schen den Vorzug, dass man keines sehr theuren, häufig Reparaturen erfordernden Platinapparates bedarf, abgesehen davon, dass die letztere Methode den Schwefelgehalt in der Regel um 1,5 g pro 100 cbm Gas zu niedrig finden lässt.

Das zu untersuchende Leuchtgas wird in einem mit Mikrometerhahn versehenen Experimentirgasmesser gemessen und durch ein Glasrohr nach dem im Gehäuse *A* befindlichen Bunsenbrenner geleitet. Dieser trägt oben, um ein Zurückschlagen der Flamme zu verhüten, eine Kappe aus Drahtnetz und hat behufs Regulirung seiner Luftzuführungsöffnungen eine ver-

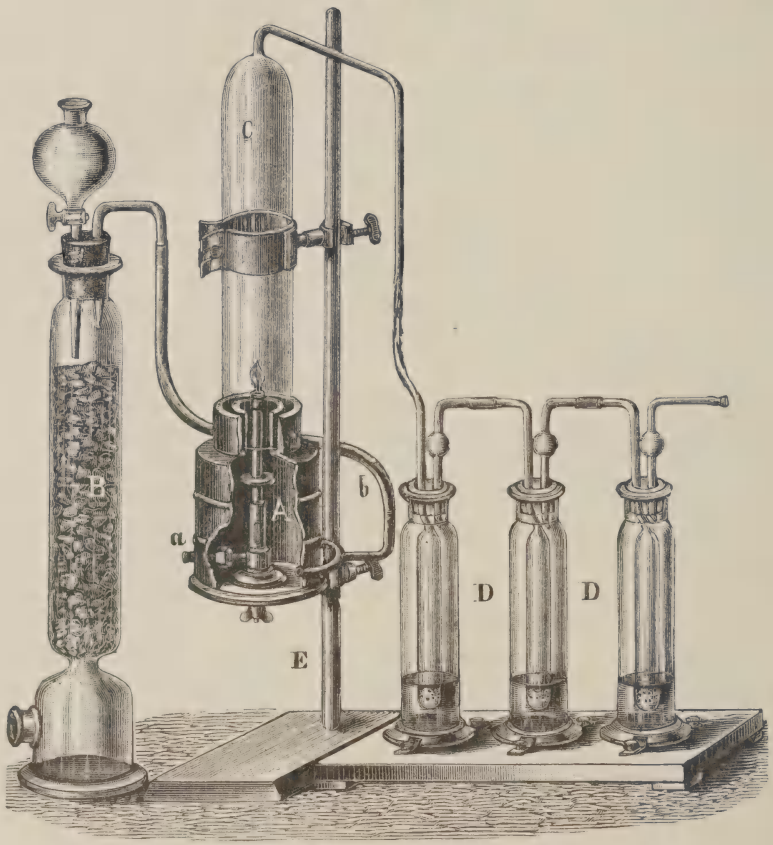
[1]) Post, „chem.-techn. Analyse", 2. Aufl., 1. Bd., 2. Lfg., S. 183.

[2]) Vgl. Chem. Z. **1892**, 614.

[3]) Chem. Z. **1887**, No. 8. Auf die anderen bekannteren Verfahren sei hier nur durch Citate hingewiesen: Valentin-Tieftrunk (Winkler, „Industriegase" **2**, 205), Letheby (Chem. News **1863**, 73; J. Gasbel. **1863**, 353; Z. anal. Ch. **1863**, 441), Methode der Gas-Referees in London (King's Treatise on the science and practice of the manufacture, distribution of coal-gas 1879, Vol. II, S. 264), Evans (Schilling, „Handb. f. Steinkohlengasbeleuchtung", 3. Aufl., S. 98), F. Fischer (Chem. Technologie der Brennstoffe S. 281) und Knublauch (J. Gasbel. **1882**, 593).

schiebbare Brennerhülse, welche so gestellt wird, dass die Flamme eben entleuchtet ist. Das Gaszuführungsrohr *a* des Brenners geht durch die Wand des cylindrischen Blechgehäuses hindurch, ist darin festgelöthet und mit dem vom Gasmesser kommenden Glasrohre durch ein kurzes Stück Gummischlauch verbunden, damit noch eine gewisse Beweglichkeit des Apparates vorhanden ist. Das Gehäuse *A* besteht aus zwei in einander

Fig. 104.



passenden Theilen. Der obere Theil wird auf den unteren gesetzt und mit ihm durch conischen Schluss gedichtet. In den unteren Theil münden noch die Oeffnungen eines gabelförmig verzweigten Rohres, durch welches die Verbrennungsluft zugeführt wird. Diese tritt durch den unteren seitlichen Tubus in den mit Bimssteinstücken gefüllten Cylinder *B*, wird durch die aus einem Tropftrichter herabtropfende Kalilauge oder alkalische Bleilösung von etwa vorhandenen Schwefelverbindungen befreit und dann durch

einen Gummischlauch nach *A* weiter geleitet. Der Deckel des oberen Theils von *A* hat eine kreisrunde Oeffnung, durch welche die Brennerröhre einige Centimeter hoch hindurchragt, und trägt eine Vorrichtung mit Quecksilberverschluss für den Glascylinder *C*. *C* ist 5 cm weit und 32 cm lang und wird von einem breiten, ringförmigen, an einer Seite offenen Messingbande gehalten, welches durch eine Schraubvorrichtung fest zusammengezogen werden kann. Das Band ist hinten mit einem Stifte versehen, welches in einer an dem Stative *E* verschiebbaren Muffe drehbar ist und durch eine kleine Schraube festgestellt werden kann. Von *C* führt ein oben angeschmolzenes, U-förmig gebogenes Rohr abwärts und ist durch einen Glasschliff mit einem in den Absorptionscylinder *D* mündenden Rohre verbunden. Letzteres geht durch den in den Hals von *D* eingeschliffenen Glasstopfen hindurch und erweitert sich zu einem unten geschlossenen Cylinder, in welchen am Ende eine Reihe kleiner Löcher gebohrt sind. Durch diese Durchbohrungen wird eine sehr grosse Vertheilung des Gasstromes und eine energische Absorption der Schweflig- resp. Schwefelsäure erzielt. Ein auf dem Glasstopfen sitzendes Kugelrohr führt zu einem zweiten ähnlichen Absorptionscylinder, welchem noch ein dritter angeschlossen ist. Die Verbindungsrohre der drei Cylinder sind gleich hoch, stehen dicht vor einander und sind durch übergeschobene, mit etwas Glycerin benetzte, kurze Gummischläuche mit einander verbunden. Von dem letzten Absorptionscylinder führt ein Gummischlauch zu einer Wasserstrahlpumpe. Die drei Cylinder werden mittelst je dreier Flügelschrauben auf einem Brette befestigt. Als Absorptionsflüssigkeit werden in jedem Cylinder 20 ccm einer 5 proc. Lösung von Kaliumcarbonat verwendet, welchem man in den beiden ersten Cylindern noch einige Tropfen Brom hinzufügt, damit vorhandene Schwefligsäure zu Schwefelsäure oxydirt werde.

Zur Ausführung der Bestimmung füllt man die drei Absorptionscylinder in der angegebenen Weise, befestigt sie etwas locker auf dem Brette und senkt die schon vorher verbundenen inneren Cylinder hinein. Man stellt das Stativ *E* so auf, dass die Glasrohrverbindung zwischen *A* und dem Experimentirgasmesser passt, steckt *C* durch das gelockerte, noch drehbare Messingband hindurch, so dass nach Verrückung des Brettes mit den drei Cylindern das emporstehende Einmündungsrohr des ersten Cylinders in den Glasschliff des Ableitungsrohres von *C* passt und schraubt das Messingband unverrückbar fest, verbindet hierauf das auf dem Tische stehende Gehäuse *A* mit dem Gasmesser und dem Waschcylinder *B*, zündet die Flamme an, stellt sie auf einen stündlichen Consum von 25—30 Liter ein und setzt die Wasserstrahlpumpe in Thätigkeit. Ist der Zeiger des Gasmessers an einer vorgemerkten Stelle angekommen, so hebt man *A* hoch, so dass *C* in die mit Quecksilber gefüllte Rinne eintaucht, und schiebt einen tellerförmigen Träger unter, welcher an dem Stative *E* be-

festigt wird. Da die Luftpumpe auf die Flamme saugend wirkt, so muss letztere später noch etwas regulirt werden. Ob genug Verbrennungsluft in *A* hineingesaugt wird, erkennt man an den scharfen Contouren, welche die Flamme in diesem Falle zeigt. Die Temperatur des gemessenen Leuchtgases wird durch ein dicht beim Gasmesser aufgehängtes Thermometer bestimmt. Zu einer genauen Schwefelbestimmung sind 50 Liter Gas ausreichend. Nach Beendigung des Versuches werden die einzelnen Theile des Apparates von einander getrennt, indem man zuerst *A* senkt, dann *C* nach Lockerung des Halters hebt und die Absorptionscylinder vom Brette losschraubt. *C* und die Cylinder *D* werden in ein Becherglas ausgespült. Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, bis zur Vertreibung des Broms gekocht und mit verdünnter, heisser Bariumchloridlösung versetzt. Die gefundene Schwefelmenge wird auf 100 ccm Gas von 10° C. und 760 mm Barometerstand umgerechnet. Hat man 50 Liter Gas zur Bestimmung verwendet und bezeichnet t die Temperatur des Gases, f die Tension des Wasserdampfes bei dieser Temperatur, B den Barometerstand, p das Gewicht des Bariumsulfates, so beträgt die Menge des Schwefels S in 100 cbm Gas:

$$S = 2000 \cdot p \cdot 0{,}13748 \cdot \frac{750{,}8}{283} \cdot \frac{273 + t}{B - f} = p \cdot 729{,}47 \cdot \frac{273 + t}{B - f}.$$

Der vorstehend beschriebene Apparat ist durch die Firma Dr. Robert Muencke, Berlin NW. zum Preise von M. 65 zu beziehen.

β) Schwefelkohlenstoff weist man qualitativ ausserordentlich scharf nach A. W. Hofmann[1]) nach. Das zuvor in einer Chlorcalciumflasche getrocknete Leuchtgas wird durch drei mit einander verbundene weite Proberöhren, welche Natronlauge und auf dieser schwimmend eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin enthalten, gesaugt. Ist Schwefelkohlenstoff vorhanden, so färbt sich diese Lösung nach kurzer Zeit in dem ersten Proberohr rosenroth, und bald erscheinen rothe Krystalle der Verbindung $(C_2H_5)_3PCS_2$. Der Versuch wird (falls es sich um eine quantitative Bestimmung handelt) mehrere Stunden fortgesetzt. Sobald sich in dem dritten Proberohr Röthung zeigt, ist das Triäthylphosphin in den beiden ersten Röhren verbraucht; man muss in diesem Falle den Versuch unterbrechen und, wenn die ausgeschiedene Menge der Triäthylphosphinverbindung zur Bestimmung noch nicht ausreichend ist, die dritte Röhre als erste anwenden und die beiden anderen von Neuem beschicken. Schliesslich wird die Gesammtmenge der ausgeschiedenen Krystalle auf einem gewogenen Filter gesammelt und dann gewogen. 1 g $(C_2H_5)_3PCS_2$ entspricht 0,3920 CS_2.

Hat man Triäthylphosphin nicht zur Verfügung, so prüft man quali-

[1]) Ber. **13**, 1732; Drehschmidt in Post's „chem.-techn. Analyse", 2. Aufl., 1. Bd., 2. Lfg., S. 183.

tativ nach Vogel[1]) auf Schwefelkohlenstoff, indem man das wie oben getrocknete Gas behufs Bildung von xanthogensaurem Kali durch eine Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol hindurchsaugt. Hierauf verdampft man den Alkohol, säuert schwach mit Essigsäure an und setzt eine verdünnte Lösung von Kupfervitriol hinzu (Niederschlag von gelbem Kupferxanthogenat).

γ) Organische Schwefelverbindungen kann man nach Ilosvay de Ilosva[2]) bequem unter Anwendung einer zurückgeschlagenen Flamme innerhalb einer Minute mittelst Bleiacetpapieres constatiren, während es bekanntlich viel mehr Zeit bedarf, um die Gegenwart von Schwefelwasserstoff im Leuchtgase nachzuweisen (siehe δ). Bei dieser relativ niederen Temperatur der zurückgeschlagenen Flamme (355—360°) verbindet sich der vorher an Kohlenstoff und Wasserstoff gebundene, nun frei werdende Schwefel sofort mit nascirendem Wasserstoff, der aus der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen resultirt, oder mit freiem Wasserstoff des Gases zu Schwefelwasserstoff. — Desshalb wird auch mit Thalliumoxydullösung getränktes Papier in 4—5 Minuten durch die Einwirkung der Zersetzungsproducte der zurückgeschlagenen Flamme eines Bunsenbrenners völlig schwarz (viel dunklere Färbung als durch Ozon!).

δ) Schwefelwasserstoff soll, wie schon bemerkt, höchstens in geringen Spuren im gereinigten Gase nach längerer Einwirkung auf Bleipapier nachweisbar sein. Nach E. Schilling[3]) soll man diese Probe jede Stunde mit Bleipapier vornehmen und die Reagenspapiere hintereinander in ein besonderes Buch, welches Vordruck für Datum und Stunden hat, einkleben. Da das Laboratorium einer Gasfabrik selten völlig frei von Schwefelwasserstoff sein wird, so empfiehlt es sich, das Bleipapier, (falls man nicht den folgenden Prüfungsmodus wählt) in ein an beiden Enden offenes und am einen Ende zur Spitze ausgezogenes Glasröhrchen zu bringen.

Man kann sich zur qualitativen Prüfung auf Schwefelwasserstoff zweckmässig des „Schwefelprobers“ von Elster[4]) bedienen. Das zu prüfende Gas passirt, bevor es zum Brenner gelangt, eine unterhalb desselben befindliche Glasröhre, in welcher ein geknickter Streifen Bleipapier hängt, der in ein Gefäss mit Bleiacetatlösung eintaucht und auf diese Weise beständig feucht gehalten wird. Das Gas passirt mit einer mittelst Regulators eingestellten Geschwindigkeit von 50 Liter pro Stunde die Glasröhre und soll das Bleipapier nach 12 Stunden (d. h. nach Passiren von 600 l

---

[1]) Ann. **1853**, 369.

[2]) Bull. soc. chim. **1890**, 714 nach Chem. Z. Rep.

[3]) J. Gasbel. **1888**, 481.

[4]) Abgebildet und beschrieben im 3. Bd. dieses Werkes.

Strassengas) höchstens eine kaum wahrnehmbare bräunliche Färbung zeigen. Die von einem graduirten Glascylinder umgebene Flamme von Elster's Schwefelprober lässt sich zugleich als Jetphotometer[1]) benutzen.

ε) Ammoniak. Man lässt nach Drehschmidt[2]) 100 Liter innerhalb 5—6 Stunden durch 5 ccm in einem schmalen, hohen Absorptionscylinder (2 cm Weite, 25 cm Höhe) befindliche $^1/_{20}$-Normalschwefelsäure streichen und misst das Gas in einem Experimentirgasmesser. Letzterer ist mit einem selbstthätigen Absperrhahn versehen, welcher nach einem Durchgange von 100 Liter in Wirksamkeit tritt. Die überschüssige Schwefelsäure wird zurücktitrirt. 1 ccm $^1/_{20}$-Normalschwefelsäure entspricht 0,85 g, Ammoniak auf 100 cbm Gas berechnet.

In gut gereinigtem Leuchtgas wird der Gehalt an Ammoniak 0,5 g in 100 cbm nicht häufig überschreiten.

ζ) Cyan weist man auf bekanntem Wege qualitativ nach, indem man eine grössere Menge Strassengas durch concentrirte Natron- oder Kalilauge leitet, eisenoxydhaltige Eisenvitriollösung hinzufügt und nach erfolgtem Durchmischen der Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuert (Berlinerblaubildung).

Zur quantitativen Bestimmung hat man ein grösseres, durch Phosphorsäure zuvor sorgfältig von Ammoniak befreites Strassengas über in einem Verbrennungsofen zum schwachen Glühen erhitzten Natronkalk zu leiten und in bekannter Weise das gebildete Ammoniak aufzufangen und zu bestimmen.

η) Kohlensäure bestimmt man auf die S. 936 angegebene Weise, wobei man wegen der höchst geringen Spuren vorhandenen Schwefelwasserstoffes keine vorherige Absorption des letzteren vorzunehmen braucht.

2. Das specifische Gewicht wird mit der Lux'schen Gaswage (S. 98) beständig controlirt. Da die Aichung derselben bei 15° und 760 mm Barometerstand erfolgt, so muss das direct gefundene specifische Gewicht (δ bt) auf das wirkliche (bei 0° und 760 mm) umgerechnet werden, nach der Formel:

$$\delta = 1 - \frac{1 - \delta\ \mathrm{bt}}{\frac{288}{273 + \mathrm{T}} \cdot \frac{\mathrm{b}}{760}}.$$

Hat man beispielsweise gefunden das specifische Gewicht 0,435 bei + 5° und 765 mm, so ist das wirkliche specifische Gewicht

$$\delta = 1 - \frac{1 - 0{,}435}{\frac{288}{273 + 5} \cdot \frac{765}{760}} = 0{,}458.$$

[1]) Siehe 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden".

[2]) Post, „chem.-techn. Analyse", 2. Aufl., 1. Bd., 2. Lfg., S. 197.

Prof. Mehmke hat nun eine Berichtigungstafel zur Umwandlung des mit der Lux'schen Gaswage gefundenen scheinbaren in das wirkliche specifische Gewicht auf Grund obiger Formel entworfen und berechnet, welche diese bei beständigem Gebrauche der Gaswage immerhin lästige Umrechnung völlig überflüssig macht.

Diese Berichtigungstafel[1]) zeigt acht bezifferte Theilungen, von denen die oberste eine Doppeltheilung ist, auf welcher oben die Temperaturen von —20 bis + 40° C., unten die Barometerstände von 700 bis 800 mm aufgetragen sind; die sieben folgenden Theilungen geben die specifischen Gewichte von — 0,100 bis 2,100 in der Weise an, dass jeder Theilung vier Zahlenreihen, zwei oberhalb, zwei unterhalb, zugesellt sind. Die oberhalb befindlichen Zahlenreihen geben die specifischen Gewichte unter 1,000, die unterhalb befindlichen diejenigen über 1,000 an.

Um eine Berichtigung vorzunehmen, greift man einfach mit einem Zirkel die Entfernung zwischen dem der Temperatur (in Celsius) und dem, dem Barometerstand entsprechenden Punkt ab und trägt sie von dem, dem beobachteten specifischen Gewicht entsprechenden Punkt an auf, und zwar in der Richtung, in welcher man vom „Temperaturpunkt" ausgehen muss, um zum „Barometerpunkt" zu gelangen; der Endpunkt ergiebt das wirkliche specifische Gewicht.

Höheres specifisches Gewicht des Gases weist im Allgemeinen auf einen höheren Gehalt von die Leuchtkraft erhöhenden schweren Kohlenwasserstoffen und ölbildendem Gas (spec. Gew. 0,967) hin. Selbstverständlich ist es aber nicht etwa ein zuverlässiger Maassstab seines Leuchtwerthes, wie schon aus der Ueberlegung hervorgeht, dass ein gleiches Gewicht wie ölbildendes Gas auch Kohlenoxyd und ein fast gleiches (0,971) der Stickstoff hat.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Leuchtgases mit Hülfe des Apparates von Bunsen-Schilling[2]) wird im 3. Bande dieses Werkes beschrieben.

3. Die Leuchtgasanalyse nimmt man in nachstehender Reihenfolge vor: Dampfförmige Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan. Die Bestimmung von Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd wurde bereits

---

[1]) Fr. Lux hatte die Freundlichkeit, uns den Abdruck dieser Berichtigungstafel im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden" zu gestatten, „damit die geniale Methode von Professor Mehmke, die Veränderungen dreier Variabeln in so einfacher Weise graphisch darzustellen, allgemein bekannt wird Es ist ja klar, dass mutatis mutandis sich dieselbe noch auf viele andere rechnerische Aufgaben (Thermometer-, Barometer-, Hygrometer-Correctionen u. s. w.) anwenden lässt, und daher deren allgemeines Bekanntwerden im allgemeinen Interesse liegt."

[2]) Schilling, Handbuch, 3. Aufl., S. 101.

S. 51—63, die von schweren Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Methan S. 86—91 und S. 801 hinlänglich besprochen und haben wir hier zunächst die neue Methode zur Bestimmung der dampfförmigen Kohlenwasserstoffe von Hempel[1]) und Dennis zu erwähnen.

Bisher fasste man unter dem gemeinsamen Namen „schwere Kohlenwasserstoffe", die man auch gemeinsam mittelst Bromwasser oder (besser) conc. Schwefelsäure bestimmte, sowohl Gase (Acetylen, Aethylen etc.), als auch Dämpfe (Benzol[2]), Naphtalin etc.) zusammen. Eine Trennung dieser die Leuchtkraft des Gases wesentlich und günstig beeinflussenden Dämpfe von den genannten Gasen war bisher nicht gelungen und so liess häufig der gefundene Gehalt an „schweren Kohlenwasserstoffen" keinen inneren Zusammenhang mit der beobachteten Leuchtkraft des Gases erkennen.

Hempel misst zur Bestimmung dieser dampfförmigen Kohlenwasserstoffe 100 ccm in einer Hempel'schen Bürette über mit Leuchtgas gesättigtem Sperrwasser ab und führt das Gas durch eine sehr feine Verbindungscapillare in eine Gaspipette (vgl. S. 90) über, in welcher sich über Quecksilber 1 ccm (vorher mit Leuchtgas gesättigten) absoluten Alkohols befindet. Das Leuchtgas wird mit letzterem 3 Minuten lang geschüttelt. Man hüte sich, beim Ueberführen des Gases in die Pipette das Sperrwasser weiter als bis in die Capillare treten zu lassen, damit keine Verdünnung des Alkohols mit Wasser eintritt. Noch ängstlicher hat man Acht zu geben, dass beim Zurückführen des von den dampfförmigen Kohlenwasserstoffen befreiten Leuchtgases in die Hempel'sche Bürette kein Alkohol in die Verbindungscapillare tritt. Es handelt sich nun noch darum, den im Leuchtgase noch vorhandenen Alkoholdampf zu absorbiren, zu welchem Zwecke man das Gas wieder in eine Hempel'sche mit Quecksilber gefüllte Pipette überführt, in welcher sich über dem Quecksilber 1 ccm von mit Leuchtgas gesättigtem Wasser befindet. Man schüttelt mit diesem das Leuchtgas 3 Minuten lang und führt es dann in die Bürette zurück.

Bisher fand man, da die dampfförmigen Kohlenwasserstoffe in bedeutendem Grade von Natronlauge absorbirt werden, den Kohlensäuregehalt des Leuchtgases zu hoch und die Gesammtmenge der schweren Kohlenwasserstoffe zu niedrig.

Leybold[3]) hat eine vortreffliche, sehr eingehende Anleitung zur Untersuchung von Leuchtgas, Oelgas, Wassergas etc. mit Hülfe der Bunte'schen Bürette gegeben. Wir bedauern, dass der Raum uns nicht gestattet,

[1]) Ber. **1891**, 1162.

[2]) Vgl. die Bestimmung des Benzols im Leuchtgase durch Abkühlung desselben auf — 22° nach Sainte Claire-Deville (J. Gasbel. **1889**, 652 u. 690) nach J. usines à gaz; Biedermann's „Techn.-chem. Jahrb." **12**, 196.

[3]) J. Gasbel. **1890**, 239, 257, 277 u. 299.

näher auf diese sehr instructive Anleitung einzugehen. Wir müssen uns hier mit folgenden Erläuterungen begnügen.

Die Ausführung der Wasserstoffbestimmung geschieht entweder mittelst zweier Bunte'scher Büretten, zwischen welchen sich das Röhrchen mit Palladiumdraht befindet, oder aus der Bürette in die Hempel'sche einfache Gaspipette und zurück; im Nothfalle kann auch statt der einen Bürette eine 100 ccm-Messpipette dienen. Im Laboratorium wird am einfachsten die Hempel'sche Gaspipette benutzt.

Bei Leuchtgas oder Wassergas werden 25 ccm des Gasrestes zur Bestimmung des Wasserstoffes gebraucht. Man füllt zu diesem Zwecke nach der Kohlenoxydbestimmung den ganzen Gasrest in eine zweite Bunte'sche Bürette über, wäscht die erste mit verdünnter Salzsäure aus, füllt mit Wasser und drückt 25 ccm des Restes zurück unter Auslaufenlassen von Wasser. Der Druck wird eingestellt, das angewandte Volumen gemessen. Das Einlassen von Luft geschieht auf einfache Weise durch Oeffnen des unteren, dann des oberen Hahnes, so dass die Luft mit dem Innern der Bürette communicirt. Ein Austreten von Gasrest ist hierbei nicht zu befürchten. Ist der Wasserspiegel bis 110 ccm (d. h. 10 ccm unter Null) abgelaufen, so schliesst man den unteren Hahn, dann rasch den oberen, stellt den Druck ein und liest das Volumen von oben herunter ab.

Leybold (l. c.) verbrennt das Methan stets in dem noch Wasserstoff enthaltenden Gasreste, dessen Wasserstoffgehalt er zuvor ermittelte. Man kann zwar selbstverständlich auch in dem nach der Bestimmung des Wasserstoffes verbleibenden Gasreste das Methan bestimmen, doch hat dies seine missliche Seite und ist nach Leybold nicht zu empfehlen. Die Verpuffung geschieht in der Hempel'schen Explosionspipette, welche mit destillirtem Wasser gefüllt ist. Es ist nicht zu rathen, wie es manchmal geschieht, mit Natronlauge zu füllen, welche die gebildete Kohlensäure sogleich absorbirt, weil Natron die dünnen Glaswände angreift und so zum Zerplatzen geneigt macht. Vorsicht ist nach Leybold bei der Verpuffung überhaupt geboten. Manche Pipette hält gegen 100 Explosionen aus, während eine andere, ohne ersichtlichen Fehler, schon nach drei Operationen unter heftigem Knall explodirt, so dass die ganze Pipette in herumfliegende Glasstückchen zersplittert. Ueberhängen eines Handtuches ist als Sicherheitsmaassregel anzurathen.

Es ist nun selbstverständlich nothwendig, vor Ausführung der Methanbestimmung die Grössen der Luftzumischung zum Gasrest zu kennen, um eine vollständige Verbrennung von Wasserstoff und Methan zu erzielen, dabei aber auch eine bestimmte Grösse der Contraction zu haben, so dass sich der verbleibende Rest auf einmal in der Bürette messen lässt. Im Verlauf von Hunderten von Analysen wurde ausprobirt, dass etwa 125 ccm

Luft zum (aus Wasserstoff, Methan und Stickstoff bestehenden) Gasrest eben die richtig passende Grösse ist.

Wie man nun den Gasrest berechnet, welcher im Maximum für diese 125 ccm Luft zur Verpuffung benutzt werden darf, lehrt folgendes von Leybold (l. c.) angegebenes Beispiel.

Man habe in einem Leuchtgas nach Absorption von Kohlensäure, Sauerstoff und Kohlenoxyd einen Gasrest von 83,5 ccm und in demselben (auf den ganzen Gasrest berechnet) 47,4 ccm (also Volumprocente) Wasserstoff gefunden. Demnach bestand der Gasrest aus:

Wasserstoff	47,4
Methan und Stickstoff	36,1
	83,5

Rechnet man nun zur völlig sicheren Verbrennung für Wasserstoff das $2^1/_2$fache, für Methan aber das 10fache Luftvolumen, so hat man nöthig

für 47,4 ccm Wasserstoff	$47{,}4 \times 2{,}5 =$	118,5 ccm Luft
und - 36,1 - Methan und Stickstoff	$36{,}1 \times 10 =$	361,0 - -
also für 83,5 ccm Gasrest		479,5 ccm Luft

Aus der Proportion

$$83{,}5 : 479{,}5 = x : 125$$

folgt $x = 21{,}8$ ccm Gasrest auf 125 ccm Luft.

Man wird also rund 20 ccm Gasrest mit 125 ccm Luft zu mischen haben. Da die Bürette nur 110 ccm fasst, so muss es auf zweimal geschehen, was Leybold (l. c. S. 278) folgendermaassen bewerkstelligt.

Man öffnet den unteren Hahn so, dass Wasser ausfliesst, darauf den oberen, den Dreiweghahn, nach aussen; es fliesst nun Wasser aus und tritt Luft nach, ohne dass irgend etwas an Gasrest verloren gehen kann. Ist der Wasserstand bei 110, d. h. + 10, angelangt, so wird der untere Hahn, dann der obere geschlossen; es kann der Druck eingestellt und das Volumen gemessen werden. Die Explosionspipette füllt man durch Einblasen bis zum Ende des Schlauchs mit Wasser und schliesst den Glashahn; das Schlauchstück wird an den Dreiweghahn angesteckt, während die Bohrung des letzteren nach oben geöffnet ist. Es soll nun die Gasluftmischung in die Pipette gedrückt werden; um keinen Gasverlust zu erfahren, stellt man Unterdruck durch kurzes Oeffnen des unteren Hahns her, aus welchem etwas Wasser ausfliesst und dreht nun den oberen vollständig um. Der Hahn der Pipette wird geöffnet, das Gasvolumen hinübergedrückt, bis Wasser in den Dreiweghahn tritt. Letzterer wird dann so gestellt, dass die gerade Bohrung vom Messrohr in den Trichter offen steht. Es fehlen nunmehr noch 35 ccm Luft, welche als zweites Volumen nachgemessen und nachgedrückt werden müssen. Man öffnet den unteren Hahn und lässt das Wasser im Trichter auslaufen, ebenso aus der Bürette, so dass Luft nachtritt bis ungefähr zum Stand 65 ccm. Der Dreiweghahn wird in

Zwischenstellung geschlossen, der Trichter mit Wasser gefüllt, der Druck eingestellt und das Volumen Luft gemessen. Ebenso wie vorher kann nun etwas Unterdruck hergestellt, der Dreiweghahn gedreht und die Luft in die Pipette gedrückt werden, bis Wasser die Capillarrohre vollständig erfüllt. Man schliesst den Glashahn, sowie den Schraubquetschhahn, letzteren dicht am Capillarrohr, und schüttelt die Pipette tüchtig um. Letzteres darf nicht versäumt werden, da sonst die Explosion häufig erst spät nach der Mischung der Gase eintritt.

Vorbereitung und Ausführung der Explosion beschreibt Leybold (l. c. S. 277) wie folgt:

An das Capillarrohr der Explosionspipette ist mit Schellacklösung und Drahtverschluss ein Stückchen dickwandigen Kautschukschlauches befestigt; brauner, dünner Schlauch hält hier länger als schwarzer. Daran ist ebenso ein rechtwinklig gebogenes Capillarrohr angesetzt, so dass ein Stück Schlauch frei bleibt, genügend, um einen Schraubquetschhahn einzufügen. Am anderen Ende des Capillarrohres ist noch ein Stückchen schwarzen Schlauchs angebracht, welches an den Hahn der gewöhnlich verwendeten Gasbürette gut schliesst. Die eingeschmolzenen Platindrähte werden um die am Gestell angebrachten Messinghaken einmal gewickelt und am vorstehenden Ende umgebogen. Darein werden die Drähte am Inductionsapparat gehängt. Der Glashahn wird stets mit etwas Talg eingefettet, damit er ohne Anstand rasch drehbar ist; der Hahnschlüssel wird zweckmässig an den Hahnkopf angebunden, um ein Herausschleudern bei der Verpuffung zu vermeiden. Der Wasserstand in der Pipette ist so zu stellen, dass in der oberen Kugel höchstens 1 ccm hoch Wasser steht. Als galvanisches Element dient eine kräftige Stöhrer'sche Tauchbatterie mit ein oder zwei Zinkplatten. An dieselbe ist ein Inductionsapparat angefügt, dazwischen ein Einschalter; beide sind vortheilhaft an der Wand befestigt, der Einschalter einige Meter von der Explosionspipette entfernt, doch so, dass man dieselbe im Auge behalten kann. Ist die Pipette zur Verpuffung fertig, so werden die Drähte eingehängt, die Zinkplatten gesenkt und für einen Augenblick eingeschaltet. Meist erfolgt gleich unter Lichterscheinung die Verpuffung, die Glaskugel wird heiss; der Glashahn wird sogleich geöffnet.

Verpufft man Methan allein mit Luft und absorbirt im Reste die entstandene Kohlensäure, so ist $CH_4 + 2\,O_2$, d. h. $CO_2 + 2\,H_2O$ verschwunden, es hat sich eine bedeutende Contraction gebildet, deren Grösse gleich dem vorhandenen Volumen Methan + dem doppelten Volumen Sauerstoff beträgt = 3 Vol. $^1/_3$ der Contraction war also Methan, $^2/_3$ verbrauchter Sauerstoff. Der Rest ist Stickstoff und überschüssiger Sauerstoff.

Wird dagegen ein Gemenge von a Vol. Methan und b Vol. Wasserstoff mit überschüssiger Luft verpufft, so entsteht eine Gesammtcontraction,

entsprechend a Vol. Methan + 2 a Vol. Sauerstoff und b Vol. Wasserstoff $+\frac{b}{2}$ Vol. Sauerstoff. Ist diese letztere Contraction (wie dies ja bei jeder in dieser Weise vorgenommenen Methanbestimmung der Fall sein muss) für den Wasserstoff bekannt, so kann sie von der Gesammtcontraction abgezogen und so die Contraction für Methan erhalten werden. $^1/_3$ der letzteren war Methan. Enthielt der verwandte Gasrest Stickstoff, wie es z. B. im Leuchtgase stets der Fall ist, so bleibt dieser ebenfalls im Rest.

Doch kehren wir zu unserer Methanbestimmung nach der wie beschrieben vollzogenen Verpuffung zurück, wobei wir wie bisher ganz den Ausführungen Leybold's[1]) folgen.

Es soll nunmehr das übrig gebliebene Gasvolumen nach Absorption der Kohlensäure in der Bürette gemessen werden; da es aber mit der Kohlensäure mehr beträgt als 110 ccm, also mehr als die Bürette fasst, so muss erstere während des Ueberleitens absorbirt werden. Dies geschieht, indem man das Sperrwasser der Bürette alkalisch macht; man giesst in den Trichter etwa 5 ccm Natronlauge zum Wasser und lässt dies etwa halb in das Messrohr treten, indem man den unteren Hahn öffnet und Wasser auslaufen lässt. Dann wird durch den Dreiweghahn das Messrohr mit der Pipette in Verbindung gesetzt, der Schraubquetschhahn geöffnet. Durch langsames Auslaufenlassen von Wasser aus dem unteren Hahn der Bürette wird während des Uebertretens des Gases die Kohlensäure an den benetzten Wänden weggenommen. Von Zeit zu Zeit werden die Wände neu befeuchtet, einfach durch Nachlassen von etwas Natronlauge aus dem Trichter, ohne dass der untere Hahn geschlossen zu werden braucht. Ist alles Gas übergetreten, so schliesst man den unteren Hahn, bringt den oberen in Zwischenstellung und nimmt die Explosionspipette weg. Von oben lässt man Lauge einlaufen, soviel eintreten will, schliesst und schüttelt die Bürette etwas, sodass die Kohlensäure sicher absorbirt wird. Die Lauge im Trichter wird durch Wasser ersetzt, die Wände etwas abgespült, dann der Druck eingestellt und abgelesen.

Es ist nun gegen den vorigen Stand eine gewisse Contraction, etwa 40 bis 42 ccm, eingetreten. Dieselbe wird vom angewandten Theil des Gasrestes auf den ganzen Gasrest umgerechnet, was etwa 166 bis 180 ccm ergiebt, die Gesammtcontraction für Wasserstoff und Methan aus dem ganzen Gasrest. Wird hiervon die bei der Wasserstoffbestimmung berechnete ganze Contraction abgezogen, so ist der Rest die dem Sumpfgas entsprechende Contraction. Nach der vorher besprochenen Formel ist $^1/_3$ derselben ursprünglich Sumpfgas gewesen, und giebt diese Zahl direct Vol.-Proc. Methan an. Zur Controle des ganzen Vorganges wird in dem

[1]) J. Gasbel. **1890**, 278.

von der Verpuffung bleibenden Rest eine Sauerstoffbestimmung mit Phosphor angestellt. Der für Wasserstoff verwendete Sauerstoff ist bekannt, ebenso der für Methan verbrauchte; mit dem gefundenen Rest zusammen muss die Summe mit dem zugesetzten Sauerstoffquantum, aus der Luft berechnet, ziemlich genau übereinstimmen.

Ein Beispiel der Methanbestimmung (unser altes Beispiel von S. 970)

Gasrest		83,5 ccm		
Verwendet: Gasrest		20,5 -	(statt 21,8 berechnet)	Sauerstoff
mit Luft bis	+	45,7 -	1. 110,0 ccm	+ 4,0 ccm
nach der Verpuffung	+	4,0 -	dazu 2. 35,7 - Luft	0,1 -
Contraction		41,7 ccm	145,7 ccm[1])	4,1 ccm

$20{,}5 : 41{,}7 = 83{,}5 : x$

$x = 169{,}85$

Gesammtcontraction	169,85
— Wasserstoffcontraction	71,14
bleibt Methancontraction	98,71

$\frac{1}{3} \times 98{,}71 = 32{,}9$ Proc. Methan.

Zum Gasrest Luft zugesetzt 125,2 ccm
entsprechend Sauerstoff 26,29 -

Verbraucht Sauerstoff für	11,64 ccm	Wasserstoff	5,82 ccm
- - -	8,08 -	Methan	16,16 -
		Wiedergefunden	4,1 -
		Gesammtsauerstoff	26,08 ccm

Diese Zahlen für Wasserstoff und Methan sind folgendermaassen erhalten:

$$83{,}5 \text{ ccm Gasrest} : 47{,}4 \text{ ccm Wasserstoff} = 20{,}5 : x$$
$$= 11{,}64 \text{ ccm Wasserstoff}$$
$$\text{und } 83{,}5 \text{ ccm Gasrest} : 32{,}9 \text{ ccm Methan} = 20{,}5 : x$$
$$= 8{,}08 \text{ ccm Methan.}$$

Wie jeder in der Praxis beschäftigte Chemiker gern zugeben wird, hat sich Leybold mit seiner überaus eingehenden und sachverständigen Beschreibung der Analyse von Leuchtgas, Wassergas, Oelgas etc. mittelst der Bunte'schen Bürette ein hohes Verdienst um die Förderung der technischen Gasanalyse erworben. So häufig bisher Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd, (zur Noth auch noch Wasserstoff im dazu eingerichteten Orsat'schen Apparate S. 808) in allen chemischen Fabriken mit geregelter analytischer Controle bestimmt wurde, so schritt man doch nur ungern — wir haben hierbei stets die durchschnittliche analytische Controle, nicht die die Minderheit bildenden lobenswerthen Ausnahmen im Auge — zu regelmässigen Wasserstoff- und Methanbestimmungen, obgleich doch jede grössere chemische Fabrik hierzu — durch eigenes oder von der betr. Gasanstalt geliefertes Steinkohlengas oder durch im eigenen Betrieb gewonnenes Oelgas, Wassergas, Mischgas, Generator-, Hohofen-, Rauchgas

[1]) 145,7 ccm in die Explosionspipette eingefüllt auf zweimal, das erste Mal 110,0 ccm, das zweite Mal 35,7 ccm.

u. s. w. — reichlich Gelegenheit bietet. Es fehlte eben noch an einer wirklich eingehenden, aus der Praxis kommenden und für die Praxis ausschliesslich berechneten ausführlichen Anleitung, wie sie nun Leybold geliefert hat. Wir ermangeln daher nicht, seine höchst lesenswerthe Abhandlung[1]) dem eingehenden Studium Jedermann zu empfehlen, der sich mit technischen Gasanalysen beschäftigt.

Der Thörner'sche Universalapparat[2]) zur Ausführung genauer und vollständiger Analysen von Leuchtgas, Generatorgas und sonstigen Industriegasen findet sich im 3. Band der „Untersuchungsmethoden" beschrieben und abgebildet, wobei auch eine vollständige Analyse des Leuchtgases mittelst dieses Apparates an einem Beispiele beschrieben ist.

Die Analyse des bekanntlich von vielen chemischen Fabriken zum eigenen Gebrauch selbstfabricirten Oelgases erfolgt — mutatis mutandis — nach denselben Grundsätzen wie die des Steinkohlengases. Man hat dabei nach Leybold[3]) nur zu beachten, dass im Allgemeinen leichte Kohlengase hohen Gasrest von hohem Wasserstoff- und niedrigem Methangehalt, schwere Mischgase und Oelgas wenig Gasrest mit dem umgekehrten Verhältnisse geben. Bei Kohlengas kann man dann entsprechend viel Gasrest, etwa 20 ccm, zur Methanbestimmung verwenden, während schwere Cannelgase etwa 17—18 ccm, Oelgas nur 14 ccm zur Verpuffung gestatten. Methan gebraucht eben, wie schon früher erläutert wurde, bei Weitem mehr Luft, das 10fache Volumen, als Wasserstoff, der nur das $2^1/_2$fache nöthig hat.

Analysen von Kohlengas, Oelgas, Wassergas u. s. w. finden sich im 3. Bd. der „Untersuchungsmethoden". (Siehe auch die zahlreichen von Leybold[4]) mitgetheilten Analysen von Kohlen-, Cannel-, Oel-, Misch- und Wassergas.)

4. Die Verbrennungswärme. Man kann nach Leybold's zahlreichen, auf Grund der (l. c.) mitgetheilten Analysen ausgeführten Berechnungen annehmen, dass zur vollständigen Verbrennung von 1 ccm der verschiedenen Gase nöthig sind folgende Cubikmeter Luft: bei gewöhnlichem Steinkohlengas 5—6, bei Cannelgas 7—9, bei Oelgas 10—11 und bei Wassergas 2—$2^1/_3$.

Zur Berechnung des Heizwerthes von Steinkohlengas theilen wir nachfolgende zwei einfache Methoden mit.

a) Für bei der technischen Betriebscontrole nöthig werdende derartige Berechnungen hat man sich für die brennbaren Bestandtheile des Leuchtgases folgende Factoren zu merken, mit welchen man die gefundenen

[1]) l. c. (siehe Nota 1 S. 781). Wie wir hören, wird diese Abhandlung demnächst als eigener Separatabdruck von Leybold herausgegeben werden.

[2]) Chem. Z. **1891**, 767.

[3]) J. Gasbel. **1890**, 278.

[4]) Ibidem S. 303, 304 u. 305.

Vol.-Proc. derselben Bestandtheile jeweils zu multipliciren hat, um aus der zusammengerechneten Totalsumme der so entstandenen Producte den annähernden Heizwerth des betr. Gases in Calorien pro 1 cbm zu erfahren (wobei für die wasserstoffhaltigen Bestandtheile die Verbrennungswärme nicht zu flüssigem Wasser, sondern zu Wasserdampf gerechnet wird).

Die genannten Factoren sind:

H	26·5
CO	30
CH_4	85
Schwere Kohlenwasserstoffe	249

Es habe beispielsweise ein Leuchtgas folgende Zusammensetzung:

	Vol.-Proc.
CO_2.	1·6
CO	9·6
H	49·6
CH_4	30·7
Schwere Kohlenwasserstoffe .	4·7
N	3·8
	100·0

Man hat demnach:

H =	49·6 ×	26·5	= 1314
CO =	9·6 ×	30	= 288
CH_4 =	30·7 ×	85	= 2609
Schwere Kohlenwasserstoffe =	4·7 ×	249	= 1170
			5381

Das betreffende Leuchtgas hat also pro Cubikmeter einen annähernden Heizwerth von 5381 Calorien. Für die folgenden Gase kann man durchschnittlich die darunterstehenden Zahlen als mittlere Heizwerthe betrachten.

Generatorgas	Generatorwassergas	Dowsongas	Wassergas
773	1026	1313	2884

b) Eine einfache Methode zur Bestimmung des Brennwerthes von Leuchtgas (und Gasgemischen überhaupt) hat Lothar Meyer[1]) mitgetheilt. Bekanntlich werden die Ergebnisse der Gasanalysen stets nach Volumen, die Verbrennungswärmen aber nach Gewicht, und zwar entweder für einen Gewichtstheil oder für das Moleculargewicht jedes Stoffes angegeben. Die dadurch gebotene lästige Umrechnung von Volum auf Gewicht und umgekehrt kann man auf eine sehr einfache Weise umgehen. Die Moleculargewichte aller Gase erfüllen alle bekanntlich den gleichen Raum und zwar, wenn sie in Grammen abgewogen werden, von 22,312 Liter bei 0° und 760 mm. Enthält nun irgend ein Gasgemisch in 1 Vol. den

[1]) Ber. **1889**, 883; Biedermann's „Techn.-chem. Jahrb." **12**, 198.

Bruchtheil x irgend eines Bestandtheiles, so findet sich in dem Volumen von 22,312 Liter derselbe Bruchtheil x des Moleculargewichtes. Wir brauchen daher nur die moleculare Verbrennungswärme jedes Bestandtheiles mit dem Gehalte eines Volumens des Gemisches an dem betreffenden Stoffe zu multipliciren, um den Antheil dieses Bestandtheiles an der von 22,312 Liter des Gemisches gelieferten Verbrennungswärme zu erhalten. Wenn z. B. ein Leuchtgas 34,02 Proc. Grubengas enthält oder 0,3402 Vol. in der Volumeneinheit, so ist in 22,312 Liter $0{,}3402 \times CH_4$ (Mol.-Gew.) enthalten. Da die Verbrennungswärme des Moleculargewichtes Methan nach Julius Thomson 211 930 Cal. beträgt, so liefert diese Quantität $0{,}3402 \times 211\,930 = 72\,099$ Cal. Berechnet man in gleicher Weise den Antheil aller Bestandtheile und dividirt die Summe aller durch 22,312, so erhält man die Verbrennungswärme von 1 Liter Gas bei 0° und 760 mm. Nachstehend das Ergebniss einer solchen Berechnung für Leuchtgas (Zusammensetzung nach Bunsen's „gasometrischen Methoden", 2. Afl. S. 142):

Volumtheile	Moleculare Verbrennungswerthe	Product
0·4620 K_2	68 448 Cal.	31 623 Cal.
0·3402 CH_4	211 930 -	72 099 -
0·0888 CO	67 960 -	6 035 -
0·0255 C_2H_4	333 350 -	8 500 -
0·0121 C_3H_6	492 740 -	5 962 -
0·0133 C_6H_6	787 950 -	10 480 -
	Verbrennungswärme von 22,312 l =	134 699 Cal.
	1 l =	6 037 -

In diesem Falle giebt also 1 Liter Steinkohlengas rund $^3/_4$ soviel Wärme wie 1 g Kohle (8080) oder 1 cbm soviel wie 0,75 kg Kohle[1]).

5. Photometrie[2]). Den Leuchtwerth eines Gases ermittelt man mit dem Bunsen'schen oder Rumford'schen Photometer. In Leuchtgasfabriken muss man selbstverständlich für die so unendlich wichtigen, continuirlich auszuführenden photometrischen Messungen mit den besten und genauesten Apparaten, ohne Rücksicht auf den Kostenpunkt, ausgerüstet sein. Anders steht die Sache in den zahlreichen chemischen Fabriken, welche sich ihr Kohlen- oder Oelgas selbst herstellen. Da wird man eine Ausgabe von 150 Mark oder mehr für ein doch nur periodisch benutztes Photometer vielfach vermeiden und sich in der Schreinerwerkstätte der

[1]) Vgl. auch noch Aimé Witz, „pouvoir calorifique du gaz d'éclairage". Ann. chim. phys. Octobre 1885 und Slaby, „Der Heizwerth des Leuchtgases mit Bezug auf die Verwendung in Gasmaschinen" (J. Gasbel. **1890**, 139; Dingl. **278**, 135); Biedermann's Jahrb. **13**, 190; sowie Fischer's Bemerkungen hierzu (Z. angew. Ch. **1890**, 242; Biedermann's Jahrb. l. c.).

[2]) Die in Gasfabriken gebräuchlichen Photometer (von Bunsen, Lowe und Sugg) finden sich im 3. Bd. dieses Werkes beschrieben.

Fabrik ein einfaches Bunsen'sches Photometer mit verschiebbarem Schlitten u. s. w. oder noch einfacher die zu einem Rumford'schen Photometer nöthigen Utensilien anfertigen lassen.

Man lässt sich in letzterem Falle einen aus einer auf zwei Füssen stehenden Bretterwand gebildeten Schirm herstellen und heftet auf denselben einen weissen Bogen Papier mittelst Zeichenstifte auf. Ferner bedarf man noch eines in einem Fuss stehenden, schwarz angestrichenen Stockes. Man verdunkelt das Zimmer völlig, stellt den Schirm auf den Fussboden und etwa 1 m von ihm entfernt eine Gaslampe, in welcher das zu untersuchende Gas brennt und ziemlich dicht vor den Schirm den schwarzen Stock. Nun nähert man von der Seite die Normalkerze dem Schirm und verschiebt Kerze und Brenner so lange vorsichtig vor-, rück- und seitwärts, bis die zwei auf den Schirm geworfenen Schatten möglichst gleich in der Intensität der Farbe sind. Man operirt zweckmässig so, dass die beiden Schatten in Form breiter Schattenbänder sich auf dem weissen Papier des Schirmes dicht begrenzen. Auf diese Weise kann man die Farbenintensität beider Bänder sehr scharf mit einander vergleichen. Ist die Intensität beider gleich, so misst man mit dem Meterstab die Entfernung der Kerze und des Brenners vom Papierschirm. Die Lichtstärken beider verhalten sich bekanntlich proportional den Quadraten der Entfernungen.

Nach Sainte Claire-Deville beträgt der Verlust an Leuchtkraft für Kohlensäure 2,7 Proc. pro 1 Proc. Kohlensäure (vgl. unsere Bemerkungen auf S. 945) und für Stickstoff 1,8 Proc. pro 1 Proc. Stickstoff im Gase. Derselbe Verfasser unterscheidet auf Grund seiner Eintheilung der Kohlen in 5 Typen zwischen reichem, armem und mittlerem Gas und giebt für jedes dieser drei Gasarten den wahrscheinlichen Beitrag der einzelnen Gasbestandtheile zur Erzeugung von 100 Lichteinheiten in folgender Tabelle.

Bestandtheile	Reiches Gas (Typus III, IV u. V) Proc.	Armes Gas (Typus I u. II) Proc.	Mittleres Gas Proc.
Aromatische Kohlenwasserstoffe	40—50	70—85	65—65
Schwere Kohlenwasserstoffe (Aethylen, Propylen, Acetylen)	30—15	15—7	10—20
Sumpfgas	12—10	10—8	10—10
Höhere Kohlenwasserstoffe der Sumpfgasreihe . .	18—25	5—0	15—5
	100—100	100—100	100—100

Die Amylacetatlampe von Hefner-Alteneck[1]) ist neuerdings durch Beschluss des Vereins deutscher Gas- und Wasserfachmänner als die unter dem Namen „Hefner-Licht“ zukünftig bei Lichtmessungen anzuwendende Lichteinheit adoptirt worden und es wäre demnach die Lichteinheit „die Leuchtkraft einer frei brennenden Flamme, welche aus dem Querschnitte eines massiven, mit Amylacetat gesättigten Dochtes aufsteigt, der ein kreisrundes Dochtröhrchen aus Neusilber von 8 mm innerem, 8,3 mm äusserem Durchmesser und 25 mm freistehender Länge vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 mm vom Rande des Dochtröhrchens aus und wenigstens 10 Minuten nach dem Anzünden gemessen“.

Die beste der in Deutschland sonst als Lichteinheit verwendeten Normalkerzen ist die Münchener Stearinkerze[2]), welche aus einem Stearin von 76 bis 76,6 Proc. Kohlenstoff fabricirt sein und in der Stunde 10,2 bis 10,6 g Material bei einer Flammenhöhe von 52 mm verbrauchen soll.

Die Paraffinkerze des Vereins der Gas- und Wasserfachmänner soll aus Paraffin von nicht unter 55° C. Schmelzpunkt hergestellt und bei einem Durchmesser von 20 mm so lang sein, dass 6 Kerzen 500 g wiegen. 1 m des aus 24 baumwollenen Fäden hergestellten (zu dünnen!) Dochtes soll (trocken) 0,668 g schwer sein. Man photometrirt, wenn die Kerzenflamme 50 mm Höhe zeigt, wobei Putzen des Dochtes gestattet ist.

In England benutzt man die Walrath- oder Spermacetikerze (London Standard Spermaceti Candle[3])), in Frankreich die Carcellampe.

Harcourt's Pentanflamme[4]) ist im 3. Bde. der „Untersuchungsmethoden“ beschrieben.

Aus 2770 Versuchen der Lichtmesscommission des deutschen Gas- und Wasserfachmännervereins ergab sich nach Schiele[5]), dass die deutsche Vereinskerze = 1,224 Hefnerlampe, die englische Walrathskerze = 1,151 Hefnerlampe und 1 Hefnerlampe = 0,808 deutsche Vereinskerze = 0,870 englische Walrathskerze ist.

b) Undichtigkeiten in der Rohrleitung erkennt man nach Merz[6]) wie folgt. In je 2 m Entfernung werden Probelöcher geschlagen. Ist der Boden im Winter hart gefroren, so breitet man zunächst vor dem Schlagen der Löcher über die zu untersuchende Rohrstrecke ungelöschten Kalk in 10—15 cm dicker Schicht aus, auf den Kalk streut man eine Sandschicht und giesst durch in letztere gemachte Löcher Wasser auf den Kalk. In 30 Minuten kann man auf diese Weise den Boden auf 30—50 cm

[1]) J. Gasbel. **1883**, 880; **1884**, 73 u. 766.
[2]) Schilling, J. Gasbel. **1877**, 190 und Handbuch, 3. Aufl., S. 206.
[3]) Siehe 3. Bd. dieses Werkes.
[4]) Chem. News **36**, 103; **44**, 243.
[5]) J. Gasbel. **1890**, 715.
[6]) J. Gasbel. **1888**, 834.

tief aufweichen und alsdann in gewöhnlicher, angegebener Art Probelöcher schlagen. Man führt in letztere $^1/_2$ zöllige, 1 m lange Schmiederohre nicht tiefer als 40—60 cm in die Probelöcher ein[1]) und bringt in dem oberen Ende der Rohre mit Korkstöpsel versehene Glasröhrchen an. Darauf wird in die Glasröhrchen das mit Palladiumchlorür eben vor dem Versuche befeuchtete Papier angebracht. Das Befeuchten des letzteren ist mit Sorgfalt und zwar derart auszuführen, dass nur ganz wenig von der Palladiumlösung an das Papier gelangt, während dann die Capillarität die Anfeuchtung des übrigen Theiles besorgt.

Durch das Schwarzwerden des Papieres wird die Stelle der Gasentweichung angezeigt und zwar wird je nach der stärkeren oder schwächeren Lösung des Palladiumchlorürs die Reaction schneller und deutlicher oder langsamer und weniger deutlich erfolgen. Doch genügt in allen Fällen eine Einwirkungsdauer von 15 Minuten. Wenn dann noch keine Reaction eingetreten ist, findet auch (bei sonst richtig angestelltem Versuche) sicher keine Ausströmung statt.

Zeigt sich eine Reaction, so werden an der betreffenden Stelle noch Zwischenprobelöcher geschlagen, die dann 60—70 cm weit auseinander sind und man wird die Entweichungsstelle ohne Weiteres da erkennen, wo die Reaction am stärksten ist. — Wenn die Versuche zu keinem richtigen Resultate führen, so liegt der Fehler stets entweder am unrichtigen Tränken der Papierstreifen oder aber an dem zu tiefen Schlagen der Probelöcher.

Schauffler[2]) verwendet zu diesen Versuchen Gold-Palladiumchlorür. (Näheres siehe unter „Prüfung auf Kohlenoxyd“ im Abschnitte „Luft“).

Eine einfache (namentlich auch bei Verwendung von Wassergas zu empfehlende) Vorrichtung zur Prüfung der Dichtigkeit der Gasleitungen hat Muchall[3]) angegeben. Man prüft zweckmässig mittelst derselben jeden Abend nach Schluss der Beleuchtung, um sich zu überzeugen, dass weder ein Brenner noch offen, noch die Leitung undicht ist.

---

[1]) Es ist hierbei sehr wesentlich, dass man die Rohre nicht tiefer, als oben angegeben, einführt. Denn es könnte sonst die durch das zu tief eingeführte Rohr entweichende Grundluft aus tieferen, nicht mit Leuchtgas beladenen Stellen des Erdbodens kommen.

[2]) J. Gasbel. **1888**, 834 aus Journ. des usines à gaz.

[3]) Biedermann's „Techn.-chem. Jahrb.“ **11**, 209. Der kleine sehr nützliche Apparat ist im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“ beschrieben.

Petroleum.

Von

Dr. Böckmann.

Das Rohpetroleum wird durch fractionirte Destillation in fünf Hauptproducte zerlegt: Gasolin (Canadol), Naphta, Benzin (Petroleumbenzin, Petroleumäther, Ligroin), Brennöle und die als Schmiermittel etc. verwendbaren schweren Oele. Man erhält durchschnittlich aus 100 Th. pennsylvanischem Rohöl:

Gasolin	1,5 Theile
Gereinigte Naphta .	10,0 -
Benzin	4,0 -
Zusammen	15,5 Theile.

Die Prüfung des Brennpetroleums erstreckt sich auf gewisse organoleptische Eigenschaften, auf specifisches Gewicht, Entflammungspunkt, fractionirte Destillation, photometrische Messung und auf den Nachweis verschiedener etwa vorhandener Beimengungen.

1. Organoleptische Prüfung. Die Farbe von gutem Brennpetroleum soll rein wasserhell, kaum gelblich, aber mit bläulicher Fluorescenz sein. Der Geruch soll schwach, nicht unangenehm, namentlich nicht durchdringend empyreumatisch sein. Bei der fractionirten Destillation einer grösseren Menge (etwa eines Liters) Petroleum darf sich im späteren Verlauf derselben der Inhalt des Destillationskolbens nicht dunkel und schwarz färben und darf sich kein Geruch nach schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff bemerkbar machen (Gehalt an Schwefelsäure von der Reinigung).

2. Das specifische Gewicht bei 15° soll nicht unter 0,795 und nicht höher als 0,804 sein. Hat man es bei anderer Temperatur genommen, so ist dasselbe umzurechnen nach der Formel:

$$S = S' + {}^2/_3\,(t-15),$$

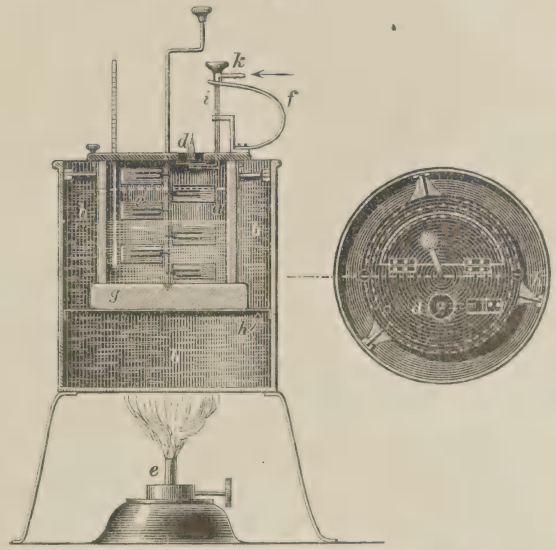
worin S das specifische Gewicht bei 15°, S' das direct ermittelte specifische Gewicht, t die Temperatur, bei welcher es genommen wurde, bedeutet.

Nach Höfer[1]) sind die lichteren Erdöle in der Regel leichter als die dunklen. Die Dichte variirt nach ihm in den verschiedenen Oelgebieten wie folgt: Pennsylvanien 0,757—0,875, Gebiet Baku 0,780—0,890 und Galizien 0,779—0,902.

Man bestimmt die Dichte meistens mittelst Aräometers. Als Ausdehnungscoëfficienten (bei Berechnung der Expansionsräume der Versendungsbehälter des Oeles u. dgl.) kann man rund 0,00072 für 1° in Rechnung stellen[2]).

3. Entflammungspunkt. Das deutsche Reichs-Gesundheitsamt verlangt als Minima der Zulässigkeit einen Entflammungspunkt von 37,7° C.

Fig. 105.



und einen Entzündungspunkt von 43,3°. In anderen Ländern sind die zulässigen Minima für den Entflammungspunkt meistens höher als in Deutschland. Als obere Grenze der Entzündungstemperatur eines brauchbaren Brennpetroleums wird man ungefähr 60° anzusehen haben. Petroleum mit einem noch höheren Entzündungspunkt wird mit trüber oder russender Flamme brennen. In Deutschland und England ist zur Ermittelung des Entflammungspunktes bekanntlich der Abel'sche Apparat

[1]) „Das Erdöl und seine Verwandten", 1888, S. 29 u. 30.

[2]) Eine Tabelle, welche die Beziehungen zwischen Ausdehnungscoëfficienten und Dichte verschiedener Rohöle mittheilt, findet sich im citirten Buche von Höfer (S. 33) angegeben.

amtlich anerkannt und gültig. Diesem Apparate ist eine ausführliche Gebrauchsanweisung beigegeben, auf welche wir hier verweisen müssen. Unter den zahlreichen anderen Apparaten zu dem gleichen Zweck sind als besonders taugliche der von Engler[1]) und von Heumann[2]) hervorzuheben. Wir beschreiben hier letzteren. Derselbe besteht aus einem auf 3 Füssen ruhenden, mit einer Spirituslampe erhitzten Wasserbad aus Messingblech (*b*) und dem aus dickem Glase hergestellten Petroleumgefäss *a*. Letzteres wird zur Hälfte mit dem zu prüfenden Petroleum gefüllt (mit Hülfe eines mit Hahn und Marke versehenen Glastrichters, um das lästige Saugen mit der Pipette zu vermeiden) und darauf mit dem Rührwerk, Zündvorrichtung und Thermometer tragenden Hartgummideckel verschlossen. Das Rührwerk besteht aus einem verticalen Messingstab, welcher oben mit einer Kurbel versehen ist, am unteren Ende in eine Ausbohrung des Glasbodens führt und unterhalb des Deckels sechs schräg gestellte Schaufeln von Messingblech trägt. Bei der Drehung der Kurbel wird das Petroleum sowohl wie die über ihm befindliche Luft — doch jedes für sich — continuirlich durchgerührt, wobei die schräge Stellung der Schaufeln ein Emporheben des Oeles resp. der Luft bewirkt und somit die gleichmässige Mischung sichert. Die Zündvorrichtung besteht aus einem mehrmals gebogenen Messingröhrchen *dik*, in welches bei *k* durch einen dünnen Kautschukschlauch Leuchtgas geleitet wird. Das aus der Spitze bei *d* ausströmende Gas liefert ein etwa 5 mm hohes Flämmchen. Die Brennermündung befindet sich innerhalb einer kreisförmigen Oeffnung des Hartgummideckels, welche durch ein sich von unten anlegendes Hartgummischeibchen gewöhnlich geschlossen ist.

Soll der Zündungsversuch ausgeführt werden, so drückt man auf den bei *kf* befindlichen Knopf, wodurch das Zündflämmchen sammt dem Hartgummischeibchen sich in das Innere des Glasgefässes herabsenkt und die Entflammung des Dampf-Luftgemisches daselbst bewirkt, wenn dasselbe bereits genügenden Gehalt an Oeldampf besitzt. Fand beim Niedertauchen des Zündflämmchens Verpuffung der mit Luft gemengten Petroleumdämpfe statt, so wird das Zündflämmchen ausgeblasen und eine blaue Flamme schlägt in das Innere des Glasgefässes hinab. Brennt das Flämmchen fort, so ergreift man die Kurbel und dreht sie langsam herum, bis das Thermometer um einen ganzen oder halben Grad gestiegen ist, worauf abermals der Knopf einen Augenblick niedergedrückt wird u. s. f., bis endlich das Zündflämmchen von dem verpuffenden Dampf-Luftgemisch ausgeblasen wird.

Zwei neue Apparate zur Bestimmung der Explosivkraft des Petroleums

---

[1]) Berichte der Naturforscher-Vers. Baden-Baden 1879.

[2]) Chem. Ind. **1884**, 188; E. Leybold's D.R.P. 25185 v. 17. Juni 1883.

in Lampen (d. h. des Grades der Feuergefährlichkeit desselben im Momente des Anzündens) hat Gawalowski[1]) construirt.

4. Die fractionirte Destillation ist unerlässlich zur Beurtheilung des Werthes eines Erdöles hinsichtlich seiner Leuchtkraft, falls man nicht umständliche photometrische Messungen vornehmen will. Sie klärt auch darüber auf, ob ein Petroleum beispielsweise Zusätze von leichter siedenden Kohlenwasserstoffen (Petroleumbenzin u. dgl.) oder von schweren Oelen erhalten hat. Seit den letzten fünf Jahren wird das in Deutschland consumirte Petroleum, um es dem Abeltest ohne sorgfältige Abscheidung der leichter siedenden Kohlenwasserstoffe genügen zu lassen, mit grösseren Mengen schwerer Oele versetzt. So fand Engler[2]) als Mittel für die Zeit vor 1883 in einer grösseren Reihe von Versuchen 22,9 Vol.-Proc. unter 150° und 11,5 Vol.-Proc. über 300°, für die Zeit nach Beginn 1883 dagegen 15,1 Vol.-Proc. unter 150° und 25,4 Vol.-Proc. über 300° siedender Oele.

Man fractionirt in einem der bekannten Fractionirkölbchen etwa 200 ccm Petroleum, verbindet jenes mit einem nahezu 1 m langen Ableitungsrohr ohne Kühler und leitet nach Beilstein[3]) die Destillation so, dass in 1 Minute ungefähr 2 g übergehen. Was bis 150° übergeht, wird für sich aufgefangen, ebenso das zwischen 150° und 270° übergehende. Man bestimmt das Gewicht beider Destillate und des Rückstandes. Bei der Destillation hat man, falls man überhaupt verwerthbare Zahlen erhalten will, die Vorschrift von Engler (l. c.) zu beachten, welcher fand, dass man völlig willkürliche Zahlen bekommt, wenn man einfach bis zu dem gewünschten Temperaturgrad erhitzt und alsdann ohne Wegnahme der Flamme langsam weiter destillirt. Man muss vielmehr, sowie die betreffende Temperatur erreicht ist, die Lampe wegnehmen und das Thermometer um mindestens 20° wieder sinken lassen. Hierauf erhitzt man von Neuem zum Kochen auf dieselbe Temperatur und fährt mit diesem Abkühlen und Wiedererhitzen so lange fort, als beim Wiedersieden noch messbare Mengen übergehen. Bei Einhaltung dieser absolut nöthigen Vorsicht stimmen die erhaltenen Resultate (auch bei zwei Beobachtern) bis auf 1 Proc. miteinander überein.

Bei einem Gehalte von höchstens 5 Proc. unter 150° siedender Bestandtheile kann das geprüfte Petroleum als genügend gefahrlos gelten, obwohl man sich davor zu hüten hat, nach den Resultaten der fractionirten Destillation die Feuergefährlichkeit taxiren zu wollen. Enthält ein Leuchtöl nicht über 15 Proc. oberhalb 270° siedender Bestandtheile, so brennt es

---

[1]) Oel- und Fett-Ind. **1892**, 465.
[2]) Chem. Ind. **8**, 44.
[3]) Chem. Ind. **7**, 386.

in den Lampen gut. Je höher der Procentgehalt an diesen Schwerölen ist, desto schlechter brennt das Oel, weil mit steigendem Siedepunkt und specifischem Gewicht die Petroleumöle immer schwerer von den Lampendochten aufgesogen werden und weil die schwer siedenden Oele beim Brennen einen koksartigen Kohlenring am Dochte abscheiden. Das russische Leuchtöl brennt nach Beilstein (l. c.) besser als das amerikanische, ist weit weniger feuergefährlich und giebt bei gleichem Consum etwa 10 Proc. mehr Licht. Dies erklärt sich daraus, dass das kaukasische Erdöl aus den kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen der Reihe $C_n H_{2n}$, das amerikanische aus den Gliedern der Reihe $C_n H_{2n+2}$ besteht. In Uebereinstimmung mit Beilstein fand Engler (l. c.), dass das kaukasische Petroleum (Baku) weit bessere Zahlen bei der fractionirten Destillation giebt (7 Vol.-Proc. unter 150° und 4,5 Vol.-Proc. über 300° siedender Kohlenwasserstoffe wurden in einer Versuchsreihe durchschnittlich gefunden).

5. Die photometrische Messung erfolgt nach S. 976.

Wenn man nun unter Leuchtkraft das Product aus Lichtintensität (H) und Materialverbrauch (G) bezeichnet, so steht dieselbe (L) in geradem Verhältnisse zur Intensität und im umgekehrten zum Verbrauch $\left(L = \frac{H}{G}\right)$. Führt man nun die auf gleichen Verbrauch zurückgeführte Lichtstärke auch auf gleiche Kosten zurück, so erhält man den Leuchtwerth. Hätte man z. B. für zwei Beleuchtungsstoffe, Normalkerze A und Petroleum B, die Intensität H zu 1 und 2 und den Verbrauch in einer Stunde zu 7 und 28 g gefunden, so verhält sich die Leuchtkraft L von A : B $= \frac{1}{7} : \frac{2}{28} = 4 : 2$. Kosten nun 100 g von A 20 Pfennige und 100 g von B 3 Pfennige, so betragen die Beleuchtungskosten pro Stunde ohne Rücksicht auf die Lichtstärke für A $\frac{20 \times 7}{100} = 1{,}40$ Pf. und für B $\frac{3 \times 28}{100} = 0{,}84$ Pf. Sollen die Beleuchtungskosten auf gleiche Lichteffecte zurückgeführt werden, so sind die erhaltenen Zahlen durch die Lichtstärken zu dividiren, mithin:

$$A\ \frac{1{,}4}{1} = 1{,}4 \text{ und } B\ \frac{0{,}84}{2} = 0{,}42.$$

Da die bei gleichen Kosten hervorgebrachten Lichtmengen, das ist der Leuchtwerth, sich umgekehrt verhalten wie die Beleuchtungskosten bei gleichen Effecten, so ist der Leuchtwerth für B, der für A = 1 gesetzt:

$$0{,}84 : 1{,}4 = 1 : x;\ x = 166 \text{ Pfennige (Elsner).}$$

6. Verschiedene sonstige Prüfungen.

a) Mit gleichem Volumen Schwefelsäure von 1,53 specifischem Gewicht geschüttelt, soll das Petroleum die Säure nicht dunkel färben, obwohl es selbst heller dabei zu werden pflegt.

b) In ein Glasgefäss, welches mit zwei gleiche Volumina anzeigenden Marken versehen ist, giesst man conc. Schwefelsäure bis zur unteren Marke und das Petroleum bis zur oberen Marke, trägt aber Sorge dafür, dass das Petroleum auf der Schwefelsäure schwimme, was dadurch geschieht, dass man ersteres in einem dünnen Strahle an der Gefässwand hinabfliessen lässt. Nun beobachtet man die Temperatur der Luft, mischt beide Flüssigkeiten im Glase durch rasches Umrühren mit dem Thermometer und liest die Temperatur ab. Bestand die Flüssigkeit aus reinem Petroleum, so erhöht sich die Temperatur nur um etwa 5°. Liegt aber ein Gemenge von Petroleum und Destillationsproducten von Braunkohle oder Torf vor, so erhöht sich die Temperatur rasch um 20 bis 25 und mehr Grade.

c) Eine Portion Petroleum mit Natronlauge von 1,2 geschüttelt, soll keine Farbenänderung der letzteren verursachen und nach dem Sauermachen mit Salzsäure sollen keine organische Säuren ausfallen; sonst ist die Gefahr der „Erdöltrübung“ [1]) vorhanden. Die Trübung (Opalisiren) und Farbenänderung des Erdöles sind verbunden mit einer Qualitätsverschlechterung (zuckende, rauchende Flamme). Die Ursache derselben liegt in der Bildung von sulfonsauren und petrolsauren Salzen bei der Behandlung mit Schwefelsäure, welche man desshalb von einer Vor- und Nachbehandlung mit Natronlauge (1 : 3) zu begleiten hat.

d) Zur Prüfung der Färbung des Handelserdöles kann man Stammer's Erdölcolorimeter[2]) benutzen.

e) Zur Unterscheidung von Petroleumbenzin und Steinkohlenbenzin[3]) schüttelt man mit einer kleinen Menge von Jod. Steinkohlenbenzin giebt sogleich eine charakteristische violette, Petroleumbenzin eine himbeerrothe Färbung. Liegt ein Gemisch beider vor, so erscheint zwar auch die violette Reaction, dieselbe tritt aber gegen jene des Petroleumbenzins sehr in den Hintergrund, so dass die himbeerrothe Färbung vorwaltet.

f) Zur Bestimmung von Paraffin im Petroleum (Schmierölen, Rückständen)[4]) werden 5—20 ccm der Flüssigkeit gut mit 100—200 ccm Eisessig geschüttelt, das ausgeschiedene Paraffin wird auf gewogenem Filter gesammelt, 2—3 mal mit Eisessig, dann 2—3 mal mit Alkohol von 75° Tr. gewaschen, getrocknet und gewogen. Oder man löst das auf dem ungewogenen Filter gewaschene Paraffin in Benzin oder Aether, verdunstet und wägt.

Fast alle Handelspetroleumsorten enthalten Paraffin (1—8 Proc.), das

---

[1]) Vgl. Veith (Dingl. **277**, 567).

[2]) Dingl. **264**, 287.

[3]) Burgmann, „Petroleum und Erdwachs“ **1880**, 49.

[4]) Ber. **1888**, 2973.

bei der Destillation des Erdöles schon bei 180—185° in das Destillat übergeht. — Es gelingt nach dieser Methode leicht, in 2—3 ccm Petroleum, welches nur 2 Proc. Paraffin enthält, letzteres noch sicher nachzuweisen[1]).

Ueber die chemische Zusammensetzung des Erdöles geben Tabellen des 3. Bd. dieses Werkes Aufschluss.

Anhang: Asphalt.

Wir meinen hierunter nicht jenes aus geschmolzenem Steinkohlentheerpech durch Vermischen mit Kalksteinmehl, Kies u. dgl. gewonnene künstliche Product, sondern das in der Natur sich findende schwarze oder schwarzbraune, stark glänzende, bei 100° schmelzende, in Terpentinöl, Photogen, Benzin und Petroleum auflösbare Erdharz, dessen Hauptfundorte die Insel Trinidad und der Asphaltsee (todtes Meer) in Judäa sind. Sein specifisches Gewicht ist ca. 1,15. Das Erdharz ist wahrscheinlich durch allmähliche Oxydation von Petroleum entstanden. Seine Auflösung in Terperntinöl wird als Asphaltfirniss, als schwarzer Lack, zum Aetzgrund für Kupferstecher, zum schwarzen Anstrich auf Eisen, als dunkelbraune Lasurfarbe in der Oelmalerei u. dgl. verwendet.

Der natürliche Asphaltstein (bituminöser, von Erdpech gleichmässig und vollständig durchdrungener Kalkstein) kommt in guten Fundorten (Val de Travers, Seyssel) in der französischen Schweiz vor. Erhitzt zerfällt er zu Pulver und lässt sich dann zu comprimirtem Asphalt (Strassenfahrbahnen, Trottoirs etc.) verarbeiten. Viel häufiger als dieser comprimirte Asphalt wird aber nach Löwe[2]) „Gussasphalt“ benutzt, indem man sich durch Zusammenschmelzen von pulverigem Asphaltstein und Erdpech (Asphalt von Trinidad etc.) Asphaltmastix bereitet (Isolirschichten in Mauern etc.!). Der Asphaltmastix kann als solcher oder gemengt mit Goudron unter Zusatz von Sand, Kies etc. angewendet werden.

Sehr wenig geeignet ist nach Löwe (l. c.) jener Asphalt, welcher, statt mit natürlichem Bitumen, mit Stein- oder Braunkohlentheer, Kalksteinpulver, Kreide, Chausseestaub etc. gemischt ist. Man überzeugt sich von der Verfälschung des natürlichen Bitumens mit Stein- oder Braunkohlentheer durch folgende einfache Prüfungen.

a) Geruch: Natürliches Bitumen riecht angenehmer; mit Stein- oder Braunkohlentheer versetztes Bitumen hat dagegen einen widerlichen Geruch und auch eine dunklere Färbung.

---

[1]) In Eisessig fast unlöslich sind Paraffin, Ozokerit, Vaselin, Ceresin. Zum Lösen von 1 Vol. der nachstehenden flüssigen Producte sind folgende Volumina Eisessig erforderlich: Handelspetroleumsorten 8—16 Vol., Erdöle 15—30 Vol., Blauöle 25—50 Vol., Grünöle 30—60 Vol., Petroleumrückstände 20—50 Vol.

[2]) Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ **1887**, 73.

b) Mikroskopische Prüfung: Natürliches Bitumen erscheint in dünnen Schichten unter dem Mikroskope als eine durchsichtige, gelbliche oder bräunliche, gleichartige Masse, Steinkohlenpech aber als röthlichgelbe Masse mit vielen schwarzen Punkten.

c) Chemische Prüfung: 10 g werden mit 100 ccm Alkohol von 36° übergossen und nach 24 Stunden filtrirt. Bei natürlichem Bitumen bleibt der Alkohol hell oder ist nur unbedeutend gefärbt. Dagegen entsteht eine stark gelbe Färbung, wenn die Masse Steinkohlentheer enthält.

Die Analyse des Asphaltes führt man nach Bein[1]) aus. Man pulverisirt ganz fein eine Durchschnittsprobe von ca. 5—8 g, wägt davon etwa 0,8—1 g in ein sehr kleines Bechergläschen ab, bestimmt durch Trocknen bei 100° die Feuchtigkeit, giebt etwa 3—5 ccm frisch destillirtes Terpentinöl in das Bechergläschen hinein, rührt das Ganze unter vorsichtiger, einen Moment dauernder Digestion mit einem Glasstäbchen um, lässt einige Augenblicke stehen und filtrirt durch ein möglichst kleines, gewogenes Filter thunlichst rasch (zweckmässig mit Hülfe einer Saugpumpe) ab. Dieses Versetzen mit 3 bis 5 ccm Terpentinöl wird 3—4mal wiederholt, so dass die zuletzt in das Gläschen gebrachte Flüssigkeit klar bleibt. Man wäscht dann durch Hineinspritzen von je 3—4 ccm absolutem Alkohol oder Aether Gläschen und Niederschlag ca. 4—5mal aus und spritzt schliesslich mit der Waschflüssigkeit den Niederschlag ganz auf das Filterchen. Letzteres sammt Rückstand in das gebrauchte, gewogene Bechergläschen gebracht, getrocknet und gewogen, enthält sämmtliche anorganische Stoffe der Probe. Dieses Gewicht von dem nach der Feuchtigkeitsbestimmung subtrahirt, giebt den Gehalt an Bitumen + dem etwa in Spuren vorhandenen Schwefel.

Das Filterchen mit dem anorganischen Rückstande wird vorsichtig auf dem früher gebrauchten Trichter ausgebreitet, mit warmer Salzsäure mittelst Pipette so lange behandelt, bis ein auf einem Uhrglase aufgefangener Tropfen keine Kalkreaction mehr zeigt, und schliesslich mit heissem Wasser ausgewaschen, wodurch man das in Säure Unlösliche erhält. Das Filtrat kann man nach Oxydation zur Bestimmung der Sesquioxyde, Kalk und Magnesia benutzen.

---

[1]) Rep. anal. Ch. **1886**, 33.

Kerzenfabrikation.

Von

Dr. Rudolf Benedikt.

I. Stearinkerzen.

In den Kerzenfabriken werden die festen Fette in drei Antheile zerlegt, nämlich in ein, Stearin genanntes, Gemenge der festen Fettsäuren, das Kerzenmaterial, in flüssige Fettsäuren, technische Oelsäure oder Oleïn, welche der Seifenfabrikation zugeführt werden, und in Glycerin.

Zu diesem Zwecke werden die Fette zuerst durch Erhitzen mit Aetzkalk oder mit Schwefelsäure verseift, d. h. in Fettsäure und Glycerin gespalten und die Fettsäuren sodann durch kaltes und warmes Pressen in den festen und flüssigen Antheil geschieden.

Kalkverseifung. Das Fett wird in Autoclaven bei einem Druck von 10—12 Atmosphären mit ca. einem Drittheil seines Volumens Wasser und 3 Proc. seines Gewichtes Aetzkalk erhitzt und dadurch in ein Gemenge von freien Fettsäuren und deren Kalkseifen sowie in Glycerin zerlegt, welch letzteres in die wässrige Lösung geht, die sodann auf Glycerin verarbeitet wird. Die mit Fettsäuren gemischte Kalkseife wird durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, darauf lässt man den Fettsäuren Zeit, sich an der Oberfläche anzusammeln, wäscht sie und zieht sie in flache Formen ab, in denen man sie erstarren lässt.

Schwefelsäureverseifung. Die Fette werden mit 6—12 Proc. ihres Gewichtes concentrirter Schwefelsäure auf 120° erhitzt. Dann giesst man in Wasser ein, bringt dasselbe zum Kochen, sammelt die aufschwimmenden, dunkelgefärbten Fettsäuren und reinigt sie durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf.

Obwohl einige Fabriken nur mit Schwefelsäureverseifung arbeiten, so hat es sich doch im Allgemeinen als vortheilhaft erwiesen, reine Fette mit Kalk zu verseifen, während stark verunreinigte Fette ausschliesslich der Schwefelsäureverseifung zugeführt werden.

Bei der Werthbestimmung eines Fettes zur Kerzenfabrikation ist in erster Linie sein Gehalt an festen Fettsäuren zu berücksichtigen, da von demselben die Ausbeute an Kerzenmaterial abhängt. Bei Fetten gleicher Abstammung ist immer dasjenige das werthvollere, welches den grösseren

Gehalt an festen Fettsäuren besitzt. Dies ist aber für Fette verschiedener Art nicht immer der Fall, indem es nicht nur auf die Quantität, sondern auch auf die Qualität des Kerzenmaterials ankommt, ob dasselbe also in Bezug auf Gefüge, Transparenz, Farbe u. s. w. den Anforderungen entspricht. Auch ist zu bedenken, dass die Qualität des Productes sehr vom Fabrikationsverfahren abhängt. So wird der Rindertalg dem Hammeltalg für das Saponificatsverfahren vorgezogen, trotz der grösseren Ausbeute an festen Fettsäuren, die der letztere liefert, weil die daraus dargestellten Kerzen nicht so schön krystallinisch und rein weiss sind wie die aus Rindertalg.

Zur Beurtheilung des Werthes der festen Fette für die Kerzenfabrikation bestimmt man:

1. den Gehalt an Nichtfetten;
2. den Gehalt an unverseifbaren Substanzen;
3. den Erstarrungspunkt der Fettsäuren.

In vielen Fällen empfiehlt sich noch

4. den Gehalt an freien Fettsäuren;
5. den Oelsäuregehalt und
6. die zu erwartende Glycerinausbeute zu bestimmen.

1. Die Nichtfette werden nach der beim Abschnitte „Fette“ unter der Abtheilung „feste Fette und Wachsarten“ angegebenen Methode bestimmt. Weiches Unschlitt wird zuweilen in der Weise verfälscht, dass man ihm im geschmolzenen Zustande etwas Kalk einrührt, wodurch es härter wird, indem sich Kalkseife bildet. Dieselbe bleibt bei der Extraction des Fettes mit Aether oder Chloroform bei den Nichtfetten zurück. Man äschert den Rückstand ein und bestimmt den Kalkgehalt der Asche.

2. Fette, die nennenswerthe Mengen unverseifbarer Substanzen enthalten, sind zur Fabrikation von Stearinkerzen wenig geeignet. Dies gilt z. B. von der Sheabutter, die 5—15 Proc. Unverseifbares enthält. Die Bestimmung geschieht nach dem Abschnitt „Fette“.

3. Der Erstarrungspunkt der Fettsäuren, der nach Dalican's Vorschlag auch kurzweg der Talgtiter genannt wird, wird nach der beim Abschnitte „Fette“ angegebenen Methode bestimmt. Je höher er liegt, desto grösser ist die zu erwartende Ausbeute an Kerzenmaterial.

Dalican fand folgende Talgtiter für Talg und ähnliche Fette:

Pariser Talg	43,5	Rindstalg (Odessa)	44,5
Gewöhnlicher Rindstalg	44	Hammeltalg (Odessa)	45
Rindstalg (Nierenfett)	45,5	Talg aus New-York	43,5
Gewöhnlicher Hammeltalg	46	Rindstalg (Buenos-Ayres)	44,5
Hammeltalg (Nierenfett)	48	Hammeltalg -	45
Knochenfett	42,5	Florentiner Talg	44
Russischer Talg	43,5	Wiener Talg	44,5

de Schepper und Geitel[1]) finden folgende Erstarrungspunkte:

Talge	40,0—46° C.	Knochenfett	40,3
Margarin	38 —44	Baumwollöl	40,5
Presstalg	50,5	Baumwollsamenöl	34,0
Hammeltalge	46,1	Cocosöl	23,0
Rindertalge	44,5	Stearin grease	44,0

Dieselben Autoren haben Tabellen entworfen, welche die zu erwartende Ausbeute an festem Kerzenmateriale aus dem Erstarrungspunkte der Fettsäuren erschliessen lassen. Die Zahlen sind jedoch eigentlich nur maassgebend, wenn die Fabrikationsmethode genau die von de Schepper und Geitel befolgte ist, da abweichende Verfahren Fettsäuremischungen von gleichem Erstarrungspunkte, aber verschiedenem Gehalte an festen Fettsäuren liefern. Demnach sollen derartige Tabellen von jeder Fabrik ausgearbeitet werden. Es geschieht dies in der Weise, dass man aus den selbsterzeugten Fettsäuren, also aus dem Stearin und Elaïn, Mischungen von bekanntem Gehalte herstellt und deren Erstarrungspunkt bestimmt.

Selbstverständlich muss für jede Fettgattung eine besondere Tabelle entworfen werden.

Wir lassen hier die von Yssel de Schepper und Geitel entworfene Tabelle folgen. In derselben sind die Ausbeuten von Stearinen von verschiedenen Schmelzpunkten angegeben. Die niedriger, nämlich 48°, 50° und 52° schmelzenden Stearine sind noch nicht reine Gemische von Palmitin- und Stearinsäure, sondern enthalten noch Oelsäure. So ist z. B. ein Stearin von 48° gleichwerthig einer Mischung von 65 Th. Stearin von 54,8° und 35 Th. bei 5,4° erstarrenden Oleïns.

4. Der Gehalt an freien Fettsäuren ist bei Fetten animalischen Ursprunges sehr gering, doch beeinträchtigt ein etwas grösserer Gehalt (0,5—1,5 Proc.) den Werth des Talgs, indem die durch Kalkverseifung bereiteten Fettsäuren dunkel sind. Die Bestimmung des Fettsäuregehaltes geschieht durch Titriren auf die beim Abschnitte „Fette“ angegebene Weise.

5. Die zu erwartende Ausbeute an festen Fettsäuren kann bei den wichtigsten Fetten nach 2. mit Hülfe von Tabellen aus dem Erstarrungspunkte der Fettsäuren gefunden werden. Nicht selten wird man aber vorziehen, die in dem Fettsäuregemenge enthaltene Oelsäure durch Titration nach dem v. Hübl'schen Jodadditionsverfahren direct zu bestimmen; die Differenz auf 100 entspricht dann den festen Fettsäuren.

6. Der Glyceringehalt eines Fettes, oder richtiger die Glycerinmenge, welche es zu liefern vermag, kann aus der Verseifungszahl berechnet oder direct gefunden werden.

---

[1]) H. Yssel de Schepper und A. Geitel, Dingl. **245**, 295.

Vom Erstarrungspunkt	Palmölfettsäuren enthalten Procente Stearin von				Talgfettsäuren enthalten Procente Stearin von			
	48°	50°	52°	55·4°	48°	50°	52°	54·8°
5°	—	—	—	—	—	—	—	—
10	4·2	3·6	3·2	2·6	3·2	2·7	2·3	2·1
15	10·2	9·8	7·8	6·6	7·5	6·6	5·7	4·8
20	17·4	15·0	14·4	11·0	13·0	11·4	9·7	8·2
25	26·2	22·4	19·3	16·2	19·2	17·0	14·8	12·6
30	34·0	30·5	26·6	22·3	27·9	23·2	21·4	18·3
35	45·6	40·8	35·8	29·8	39·5	34·5	30·2	25·8
36	48·5	43·2	38·0	31·8	42·5	36·9	32·5	27·6
37	51·8	45·5	40·3	33·6	46·0	40·0	34·9	29·6
38	55·5	48·8	42·6	35·8	49·5	42·6	37·5	32·0
39	59·2	51·8	45·6	38·2	53·2	45·8	40·3	34·3
40	63·0	55·2	48·6	40·6	57·8	49·6	43·5	37·0
41	66·6	58·7	52·0	43·0	62·2	53·5	47·0	40·0
42	70·5	62·2	55·2	45·5	66·6	57·6	50·5	42·9
43	74·8	66·0	58·8	48·5	71·8	62·0	54·0	46·0
44	79·2	70·2	62·0	51·4	77·0	66·2	58·4	49·8
45	84·0	74·5	66·0	54·3	81·8	71·0	62·6	53·0
46	89·4	78·8	69·8	57·8	87·5	75·8	67·0	56·8
47	94·3	83·0	74·0	61·0	93·3	80·9	71·5	60·8
48	100·0	88·0	78·6	65·0	100·0	87·2	76·6	65·0
49		94·2	83·5	69·1		93·0	81·7	69·5
50		100·0	89·0	73·4		100·0	87·0	74·5
51			94·5	78·0			93·5	79·8
52			100·0	82·8			100·0	84·8
53				87·6				90·1
54				92·2				95·3
55				97·5			(54·8)	100·0
55·4				100·0				

a) Aus der Verseifungszahl[1]). Man bestimmt mit ca. 5 g der Probe durch Titration mit Aetzkali ihre Säurezahl, d. i. die Anzahl (a) von Milligrammen Kalihydrat, welche zur Neutralisation der in 1 g des filtrirten Fettes enthaltenen freien Fettsäuren nöthig sind. Dann ermittelt man nach der beim Abschnitte „Fette“ angegebenen Weise die Verseifungszahl b. (b—a) ist somit die zur Zerlegung der Triglyceride verbrauchte Menge Kalihydrat und da zur Austreibung von 1 Mol. Glycerin aus einem Triglyceride 3 Mol. Kalihydrat nothwendig sind, so findet man die aus 100 Th. Fett erhältliche Glycerinmenge aus der Formel:

$$g = \frac{92\ (b—a)}{10\ (3 \times 56{,}1)} = 0{,}0547\ (b—a).$$

b) Durch Oxydation mit Permanganat[2]). Wenn man Glycerin

[1]) Zulkowsky, Ber. **16**, 1140, 1315.

[2]) Benedikt u. Zsigmondy, Chem. Z. **9**, 975.

in stark alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Permanganat oxydirt, so zerfällt es glatt nach der Gleichung:

$$C_3 H_8 O_3 + 3 O_2 = C_2 H_2 O_4 + CO_2 + 3 H_2 O.$$

Die entstandene Oxalsäure kann sodann durch Titration genau bestimmt werden. Die Resultate sind nur dann vollkommen befriedigend, wenn die folgende Vorschrift genau befolgt wird.

2—3 g des Fettes werden mit Kalihydrat und ganz reinem Methylalkohol verseift, der Alkohol durch Abdampfen verjagt, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und die Seife mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Dann erwärmt man, bis sich die Fettsäuren klar abgeschieden haben. Bei flüssigen Fetten setzt man zweckmässig etwas hartes Paraffin hinzu, um die obenauf schwimmenden Fettsäuren bei dem nun folgenden Abkühlen, welches durch Einstellen der Schale in kaltes Wasser bewirkt wird, zum Erstarren zu bringen. Man filtrirt in einen geräumigen Kolben, wäscht gut nach, neutralisirt mit Kalilauge und setzt noch 10 g Kalihydrat hinzu. Dann lässt man bei gewöhnlicher Temperatur soviel einer ca. 5 procentigen Permanganatlösung zufliessen, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern blau oder schwärzlich gefärbt ist. Statt dessen kann man auch feingepulvertes Permanganat eintragen. Sodann erhitzt man zum Kochen, wobei Manganhyperoxyd ausfällt und die Flüssigkeit roth wird, und tropft soviel wässrige, schweflige Säure hinzu, als zur Entfärbung der Flüssigkeit nothwendig ist. Man filtrirt durch ein glattes Filter von solcher Grösse, dass es mindestens die Hälfte der ganzen Flüssigkeit auf einmal aufnehmen kann, und wäscht mit siedendem Wasser sehr gut aus. Die letzten Waschwässer sind häufig durch etwas Manganhyperoxyd getrübt, diese Trübung verschwindet aber bei dem nun folgenden Ansäuern mit Essigsäure, indem die dabei freiwerdende schweflige Säure zur Wirkung gelangt. Man erhitzt bis nahe zum Sieden und fällt mit 10 ccm einer 10 procentigen Lösung von Chlorcalcium oder essigsaurem Kalk. Der Niederschlag enthält ausser oxalsaurem Kalk stets noch Kieselsäure und häufig auch etwas Gyps. Man darf ihn desshalb nach dem Glühen nicht als reinen kohlensauren Kalk, beziehungsweise als Calciumoxyd ansprechen, sondern nimmt die Bestimmung des darin enthaltenen oxalsauren Kalks am besten mittelst Titration, entweder mit Permanganat in saurer Lösung oder nach dem Glühen alkalimetrisch, vor. Schlägt man den letzteren Weg ein, so löst man den geglühten Niederschlag in ca. $^1/_2$-Normalsalzsäure und titrirt nach Zusatz von Methylorange als Indicator mit $^1/_2$-Normalnatronlauge zurück. Der Titer der Salzsäure ist meist auf kohlensaures Natron gestellt: 106 Th. kohlensaures Natron entsprechen 92 Th. Glycerin.

Die Gegenwart von flüchtigen Fettsäuren stört die Bestimmung nicht, Aethylalkohol darf hingegen nicht vorhanden sein, desshalb wird Methylalkohol zur Verseifung verwendet.

Verfälschungen der Rohmaterialien. Die wichtigsten Rohmaterialien für die Stearinkerzenfabrikation sind Talg und Palmöl.

Als Verfälschungen des Talgs sind ausser Wasser, Nichtfetten und Kalkseife, die man nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt, vornehmlich Cocosnussöl, Palmkernöl, Wollschweissfett, Baumwollstearin und Cottonöl beobachtet worden.

Eine Beimischung von Palmkernöl und Cocosöl lässt sich an der erhöhten Verseifungszahl leicht erkennen. (Talg 196, Cocosöl 257,3 bis 268,4, Palmkernöl 248.)

Die Gegenwart von Wollschweissfett (destillirt) verräth sich durch den hohen Gehalt an freien Fettsäuren und von Cholesterin. Dasselbe ist unverseifbar, kann also durch Verseifen der Probe und Extrahiren der Seifenlösung mit Aether isolirt werden. Den Rückstand, den man nach dem Verdunsten des Aethers erhält, reibt man mit einem Tropfen eines Gemisches von 3 Vol. concentrirter Salzsäure und 1 Vol. Eisenchloridlösung auf einem Tiegeldeckel zusammen und verdampft zur Trockne, wobei die ungelöst gebliebenen Partikelchen eine violette Farbe annehmen[1]).

Zum Nachweise von Baumwollstearin oder Cottonöl wird das Fett geschmolzen und, nachdem es sich vollständig geklärt hat, abfiltrirt. Dann schüttelt man nach Muter 5 g der geschmolzenen Probe mit 15 Tropfen Salpetersäure von 1,380 spec. Gewicht stark durch. Bei Anwesenheit von Baumwollsamenöl oder -stearin tritt eine rothe bis rothbraune Färbung auf. Zur Bestätigung dient der erniedrigte Erstarrungspunkt der Fettsäuren und die höhere Jodzahl.

Verfälschungen des Palmöles kommen selten vor. Ein Zusatz von Palmkernöl liesse sich wie beim Talg nachweisen.

Bei der Werthbestimmung des Palmöls ist besonders auf den Gehalt an freien Fettsäuren resp. auf die zu erwartende Glycerinausbeute Rücksicht zu nehmen, da älteres Palmöl stets sehr beträchtliche Mengen (bis zu 80 Proc.) freier Fettsäuren enthält.

Ueberwachung des Verseifungsprocesses und Prüfung der Endproducte. Um zu controliren, wie weit der Verseifungsprocess in den Autoclaven fortgeschritten ist, bestimmt man von Zeit zu Zeit das Verhältniss von Neutralfett und freier Fettsäure. Dazu nimmt man mittelst eines eigenen Hahnes eine Probe, kocht dieselbe zur Abscheidung der Fettmassen bei der Schwefelsäureverseifung mit Wasser, bei der Kalkverseifung mit verdünnter Schwefelsäure. Dann lässt man erkalten, hebt den Fettkuchen ab und bestimmt die Säurezahl (s) und die Verseifungszahl (k). Berücksichtigt man, dass 100 Theile der zur Kerzenfabrikation benutzten

[1]) L. Mayer, Dingl. **247**, 305.

Neutralfette 95 Theile Fettsäuren liefern, so ergiebt sich das Verhältniss von freier Fettsäure (F) zum Neutralfett (N) im Moment der Probeentnahme aus der Proportion:

$$F : N = s : 1{,}053\ (k - s).$$

Zur Bestimmung des Verhältnisses der festen Fettsäuren zur Oelsäure in den Presskuchen, den in den Kalt- und Warmpressen abgeflossenen Säuremischungen, des Oleïns etc. kann man bei Anwendung der Kalkverseifung die Jodzahl ermitteln oder nach Bestimmung des Erstarrungspunktes in den Tabellen auf S. 989 und 991 nachsehen.

Kerzenmaterial. Die Untersuchung des technischen Stearins (Kerzenmaterials) erstreckt sich auf seinen Schmelz- und Erstarrungspunkt und auf einen möglichen Gehalt an Neutralfett, Paraffin, Ceresin, Carnaubawachs und Oelsäure. Zur qualitativen Prüfung auf Neutralfett und Kohlenwasserstoffe löst man 2 g der Fettsäuren in 15 ccm heissem Alkohol und versetzt mit 15 ccm Ammoniak. Bei Gegenwart von Neutralfetten oder Kohlenwasserstoffen entsteht eine deutliche Trübung.

Den Oelsäuregehalt darf man nicht aus der Jodzahl berechnen, weil Destillatstearin neben Oelsäure auch feste Isoölsäure enthält[1]). Man ersieht denselben nach Bestimmung des Erstarrungspunktes aus den oben genannten Tabellen. Umständlicher wäre es, die Fettsäuren in die Bleisalze zu verwandeln und das ölsaure Bleioxyd mit Aether zu extrahiren.

Technische Stearinsäure enthält bis zu 17 Proc. Isoölsäure.

Ueber den Gehalt an Palmitinsäure giebt die Verseifungszahl annähernden Aufschluss, indem 1 g reine Stearinsäure 197,5, 1 g Isoölsäure 198,9, dagegen 1 g Palmitinsäure 219,1 mg Kalihydrat zur Absättigung bedarf.

Neutralfett kann in den Kerzen in Folge einer unvollständigen Verseifung oder als Zusatz zum Stearin vorhanden sein. Wenn es nur in geringer Menge vorhanden ist, so giebt die Bestimmung der Säurezahl und der Verseifungszahl nur ungenügenden Aufschluss. Man erfährt dagegen den Gehalt an Neutralfett mit hinreichender Genauigkeit, wenn man mit 20—50 g der Substanz eine Glycerinbestimmung mittelst Permanganat nach S. 991 vornimmt und die Glycerinausbeute mit 10 multiplicirt. Oder man isolirt das Neutralfett durch Ausschütteln der alkoholischen, nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit Natronlauge genau neutralisirten Lösung mit Petroleumäther, indem man die Ausschüttelungen noch ein- oder zweimal mit etwas Wasser wäscht, in einem gewogenen Kölbchen abdestillirt, den Rückstand bei 100° trocknet und wägt.

Kohlenwasserstoffe sind entweder in Form von Paraffin oder Ceresin absichtlich zugesetzt oder sie haben sich bei fehlerhafter Destil-

[1]) Benedikt, Monatshefte f. Chem. 9, 518.

lation der Fettsäuren gebildet (3—7 Proc.). Die Bestimmung der unverseifbaren Beimengungen geschieht zweckmässig nach Donath[1]) in folgender Weise:

6 g Substanz werden mit alkoholischer Kalilauge verseift, der Alkohol verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung mit Chlorbarium gefällt. Wenn die Anwesenheit von viel Paraffin vermuthet wird, so setzt man vor dem Fällen etwas Natriumcarbonat hinzu, um den Niederschlag durch mitgefällten kohlensauren Kalk pulveriger zu machen. Die Kalkseife, welche das Paraffin vollständig mitnimmt, wird auf dem Filter mit heissem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet, fein gepulvert und im Soxhlet'schen Apparate mit Petroleumäther extrahirt.

Carnaubawachs erhöht den Schmelzpunkt des Stearins sehr bedeutend und zwar ein Zusatz von nur 5 Proc. schon um 10° C.

Oleïn, Elaïn. Die technische Oelsäure (Oleïn, Elaïn) kann auf ihren Gehalt an Neutralfett, festen Fettsäuren, löslichen Fettsäuren und Kohlenwasserstoffen zu untersuchen sein.

Die Prüfung auf Neutralfett und Kohlenwasserstoffe wird wie beim Stearin vorgenommen. Destillatoleïn enthält häufig Kohlenwasserstoffe, die bei der Destillation der Fettsäuren als Zersetzungsproducte auftreten, so dass von ihrer Anwesenheit auf die Herstellungsweise des Oleïns geschlossen werden kann. Doch ist der umgekehrte Schluss, dass nämlich ein keine Kohlenwasserstoffe enthaltendes Oleïn Saponificatoleïn sei, nicht gestattet, da auch derartiges nach verbesserten Verfahren bereitetes Destillatoleïn in den Handel kommt.

Die Gegenwart einer mehr als normalen Menge von Oxydations- und secundären Producten sauren Charakters wird nach Allen durch Schütteln von 50 ccm Elaïn mit 1 ccm 10-procentigem Ammoniak und 50 ccm Wasser erkannt; beide Schichten sollen dadurch die saure Reaction auf Lackmus verlieren.

Zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Palmitinsäure und Stearinsäure verseift man eine Probe mit alkoholischer Kalilauge, versetzt mit Phenolphtaleïn, neutralisirt genau mit Essigsäure, filtrirt, mischt das doppelte Volumen Aether hinzu und versetzt mit alkoholischer Bleizuckerlösung. Der entstehende weisse Niederschlag besteht aus den Bleisalzen der festen Fettsäuren. Man filtrirt ab, wäscht mit Aether, zersetzt mit verdünnter Salzsäure und wägt die Fettsäuren.

Für den Fabriksbetrieb haben überdies Yssel de Schepper und Geitel die folgende Tabelle über die Erstarrungspunkte von Gemischen von Oleïn mit wenig Stearin entworfen, die einen annähernden Schluss auf die Zusammensetzung eines Oleïns gestattet.

---

[1]) Dingl. **208**, 305.

Erstarrungspunkt	Proc. gemischten Stearins von 48°	Erstarrungspunkt	Proc. gemischten Stearins von 48°	Erstarrungspunkt	Proc. gemischten Stearins von 48°	Erstarrungspunkt	Proc. gemischten Stearins von 48°	Erstarrungspunkt	Proc. gemischten Stearins von 48°
5·4	—	14	5·6	23	15·7	32	31·5	41	63·6
6	0·3	15	6·6	24	17·0	33	33·8	42	68·5
7	0·8	16	7·7	25	18·5	34	36·6	43	73·5
8	1·2	17	8·8	26	20·0	35	39·5	44	78·9
9	1·7	18	9·8	27	21·7	36	43·0	45	83·5
10	2·5	19	11·0	28	23·3	37	46·9	46	89·0
11	3·2	20	12·1	29	25·2	38	50·5	47	94·1
12	3·8	21	13·2	30	27·2	39	54·5	48	100·0
13	4·7	22	14·5	31	29·2	40	58·9		

Nach Granval und Valser[1]) kommt viel leinölsäurehaltige Oelsäure in den Handel. Ein grösserer Leinölsäuregehalt ist an der erhöhten Jodzahl und dem veränderten Lichtbrechungsvermögen leicht zu erkennen. Hazura[2]) weist diese Verfälschung in folgender Weise nach.

50 g der Probe werden mit alkoholischem Kali verseift, der Alkohol wird vertrieben, der Rückstand in 1 Liter Wasser gelöst. Die Flüssigkeit wird stark alkalisch gemacht und mit 1 Liter einer 5 proc. Permanganatlösung langsam vermischt. Nach einer Stunde filtrirt man ab, säuert mit Schwefelsäure an, filtrirt neuerdings ab, neutralisirt mit Kalilauge, dampft auf ca. 300 ccm ein und säuert wieder mit Schwefelsäure an, wobei abermals ein Niederschlag entsteht. Die saure Flüssigkeit wird sammt dem Niederschlage mit Aether geschüttelt. Löst sich der Niederschlag vollständig in Aether auf, so besteht er nur aus Azelaïnsäure und das Oleïn ist frei von Leinölsäure.

Löst sich der Niederschlag nicht auf, so ist die Anwesenheit von Leinölsäure sehr wahrscheinlich. Man filtrirt den Niederschlag ab, krystallisirt ihn einige Male aus Wasser oder Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um und bestimmt den Schmelzpunkt. Liegt derselbe über 160°, so liegt eine Mischung von Linusinsäuren vor und damit ist der Nachweis der Leinölsäure in der Probe zweifellos erbracht.

Oleomargarin. In vielen Kerzenfabriken wird das reine und frische Unschlitt nicht direct verseift, sondern durch warmes Pressen erst in „Oleomargarin“ und „Presstalg“ geschieden. Der Presstalg bildet ein werthvolles Material zur Kerzenfabrikation, das Oleomargarin dient als Speisefett und zur Fabrikation von Kunstbutter (s. Nahrungsmittel).

---

[1]) Journ. Pharm. Chim. **1889**, 19, 232.

[2]) Z. angew. Ch. **1889**, 283.

II. Wachskerzen.

Bienenwachs. Die Wachskerzen werden selten aus reinem Bienenwachs hergestellt. Die gebräuchlichsten Zusätze sind Wachsarten des Pflanzenreiches, insbesondere Carnaubawachs, sodann Fettsäuren, Neutralfette (Talg), Harz, Paraffin, am häufigsten aber Ceresin.

Eine vorläufige Orientirung über die Reinheit einer vorgelegten Probe kann man durch Bestimmung des Schmelzpunktes und des specifischen Gewichtes erlangen. Reines Bienenwachs schmilzt bei ca. 63°. Das specifische Gewicht des gelben Wachses liegt bei 0,962—0,967, das des weissen bei 0,964—0,968 (Dieterich).

Ferner extrahirt man einen Theil der Substanz mit Aether, wobei man am Rückflusskühler kocht. Hinterbleibt ein Rückstand, so kann derselbe aus geringen Mengen von organischen und anorganischen Verunreinigungen oder auch aus zum Zwecke der Verfälschung beigemengten Mineralsubstanzen bestehen. Man filtrirt in letzterem Falle ab, wäscht mit Aether gut aus, trocknet und wägt den Rückstand, den man dann nach den gewöhnlichen Methoden weiter untersucht.

Ueber die Anwesenheit aller wachs- oder fettähnlichen Verfälschungen giebt die v. Hübl'sche Wachsprüfungsmethode den besten Aufschluss. Dieselbe gründet sich darauf, dass das Bienenwachs im Wesentlichen ein Gemenge von freier Cerotinsäure und Palmitinsäure-Myricyläther ist, und dass das quantitative Verhältniss dieser beiden Bestandtheile und damit auch der Säurezahl und Aetherzahl des Bienenwachses ein constantes ist.

3—4 g Substanz werden mit ca. 20 ccm 95 proc. Alkohol bis zum Schmelzen erwärmt und unter Schütteln mit $^1/_2$-Normalkalilauge und Phenolphtaleïn titrirt, wobei man die Mischung, wenn sie sich stark abgekühlt hat, neuerlich erwärmt. Hat man auf diese Weise die Säurezahl ermittelt, so lässt man noch 20 ccm der titrirten Kalilauge nachfliessen, erwärmt 45 Minuten auf dem Wasserbade und titrirt mit $^1/_2$-Normalsalzsäure zurück, wodurch man die Verseifungszahl kennen lernt. Die Differenz zwischen der Verseifungszahl und Säurezahl ist die Aetherzahl.

Die Säurezahl des gelben Wachses liegt meist bei 19—21 und ist am häufigsten 20, die Aetherzahl bei 73—76 und ist am häufigsten 75. Die höheren und niedrigeren Zahlen kommen meist zusammen vor, so dass das Verhältniss der Säurezahl zur Aetherzahl nur zwischen 3,6—3,8 schwankt und durchschnittlich mit 3,70 angenommen werden kann.

Für weisses Wachs sind die zulässigen Grenzen etwas weitere, die Verhältnisszahl dürfte zwischen 2,9 und 3,8 schwanken.

Die gebräuchlichsten Verfälschungsmittel geben nach v. Hübl und Allen folgende Zahlen:

	Säurezahl	Aetherzahl	Verseifungszahl	Verhältnisszahl
Bienenwachs, gelbes	20	75	95	3·75
do. chem. gebleicht	24	71	95	2·96
Spermacet	0	128	128	—
Carnaubawachs	4—8	76	80—84	9·5—19·0
Chinesisches Wachs	0	63	63	—
Japanwachs	20	195	215	9·75
Myrthenwachs	3	205	208	68·3
Talg und Presstalg	10	185	195	18·5
Stearinsäure (technische)	200	0	200	0
Colophonium	146	22	168	0·15
Paraffin	0	0	0	—
Ceresin	0	0	0	—

Aus diesen Zahlen lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Findet man die Verseifungszahl unter 92 und ist zugleich die Verhältnisszahl die des reinen Wachses, so ist Ceresin oder Paraffin beigemischt.

Ist die Verhältnisszahl grösser als 3,8, so sind Verfälschungen mit Talg, Japanwachs, Carnaubawachs wahrscheinlich. Ist die Säurezahl kleiner als 20, so ist Japanwachs ausgeschlossen.

Ist die Verhältnisszahl kleiner als 3,75 bei gelbem und als 2,96 bei weissem Bienenwachs, so ist Stearinsäure oder Harz zugesetzt.

Bestimmung von Ceresin oder Paraffin in Wachs. Das Ergebniss der Wachsprüfung nach v. Hübl wird durch das bedeutend erniedrigte specifische Gewicht der Probe bestätigt.

Nimmt man die Verseifungszahl des Wachses zu 95 an und hat man die Verseifungszahl K der Probe bedeutend niedriger gefunden, so lässt sich der Paraffin- oder Ceresingehalt der letzteren aus der Gleichung

$$P = 100 - \frac{100\,K}{95}$$

annähernd berechnen.

Zusätze von weniger als 8 Proc. Ceresin oder Paraffin lassen sich auf diese Weise nicht mehr mit Sicherheit erkennen, ihr Nachweis ist aber bei dem hohen Preise des Bienenwachses noch sehr wichtig. Nach A. und P. Buisine[1]) schmilzt man 2 bis 10 g Wachs in einem kleinen Porzellantiegel und fügt das gleiche Gewicht fein gepulverten Aetzkalis hinzu. Man rührt um und erhält beim Erkalten eine harte Masse, welche pulverisirt und mit drei Theilen Kalikalk (auf einen Theil Wachs) innig gemischt wird. Der Kalikalk wird aus 1 Th. Kali und 2 Th. Kalk bereitet. Das

[1]) Mon. Scient. **1890**, 1117.

Gemisch wird in eine Proberöhre oder in ein birnförmiges Kölbchen gebracht und dieses im Quecksilberbade erhitzt, wobei man die Temperatur durch 2 Stunden auf 250° erhält. Das Bad besteht aus einem eisernen Gefässe mit luftdicht aufzusetzendem Deckel, welcher drei Oeffnungen enthält. In die eine wird das Kölbchen, in die zweite ein Thermometer mittelst Korkes eingesetzt, die dritte trägt ein langes Eisenrohr zur Verdichtung der Quecksilberdämpfe. Die Schmelze wird nach dem Erkalten gepulvert, mit trockenem Aether extrahirt, der Auszug filtrirt, abdestillirt und der Rückstand, wenn nöthig, nach nochmaligem Lösen in Aether und Filtriren getrocknet und gewogen. Der Kohlenwasserstoffgehalt des gelben Bienenwachses schwankt zwischen 12,5 und 14 Proc., ein Zusatz von 2—3 Proc. Ceresin oder Paraffin wird demnach schon mit Sicherheit zu erkennen sein.

Die Kohlenwasserstoffe aus reinem Bienenwachs schmelzen bei ca. 50° und addiren 22,0—22,5 Proc. Jod.

Neutralfette. Bienenwachs enthält keine Glyceride. Unterwirft man also 5—10 g der Probe der S. 991 beschriebenen Glycerinbestimmung, so deutet die Bildung von Oxalsäure bei der Oxydation mit Permanganat auf die Gegenwart von Fetten. Da dieselben im Durchschnitt 10 Proc. Glycerin liefern, so erfährt man den Gehalt der Probe an Neutralfett approximativ, wenn man die auf diesem Wege ermittelte Glycerinmenge mit 10 multiplicirt.

Die Gegenwart des ebenfalls zu den Fetten und nicht zu den Wachsarten gehörigen Japanwachses kann nach Dullo[1]) auch in der Weise nachgewiesen werden, dass man 10 g der Probe mit 120 g Wasser und 1 g Aetznatron eine Minute lang kocht. Dabei wird das Bienenwachs nicht verseift, während das Japanwachs eine allmählich dick und fest werdende Seife bildet, auf welcher das Bienenwachs schwimmt.

Harz. Zum qualitativen Nachweis ist das Verfahren von Storch geeignet.

Zur quantitativen Bestimmung des Harzes in Wachs kann die Methode von v. Hübl und Stadler benutzt werden. Nur muss man die verseifte Probe in bekannter Weise zuerst von Myricylalkohol und den anderen unverseifbaren Bestandtheilen befreien und dann erst das Gemenge von Fett- und Harzsäuren in die Silbersalze überführen.

III. Ceresinkerzen.

Rohmaterial. Das Rohmaterial für die Bereitung des Ceresins bildet der Ozokerit (Erdwachs). Derselbe wurde früher zum Theil zum Zwecke der Paraffingewinnung destillirt, gegenwärtig wird er aber, zum mindesten auf dem Continente, ausschliesslich auf Ceresin verarbeitet.

[1]) Z. anal. Ch. **3**, 511.

Die Farbe des Ozokerites schwankt zwischen reingelb und dunkelbraun. Gute Sorten sind knetbar.

Als natürliche Verunreinigungen des Ozokerites sind vornehmlich Wasser, Mineralöle und der ihm anhängende Thon (Lep) zu nennen. Je länger und sorgfältiger der Ozokerit ausgeschmolzen ist, desto weniger von diesen Verunreinigungen enthält er. Cinderball heisst ein Ozokerit, welcher mit Petroleum zusammen vorkommt, stark ölhaltig ist und niedrig schmilzt.

Der Ozokerit wird zuweilen betrügerischer Weise mit Petroleumtheer verfälscht.

Die Untersuchung des Ozokerites beschränkt sich auf die Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen auf 150°, des Gehaltes an erdigen Beimengungen (Lep) und des Schmelz- oder Erstarrungspunktes.

Der Verlust beim Erhitzen auf 150°, herrührend von Wasser und leicht flüchtigen Mineralölen, soll 5 Proc. nicht übersteigen.

Zur Prüfung auf anhängenden Lep schneidet man aus der unteren Seite der Blöcke kegelförmige Stückchen heraus und löst sie in Petroleumbenzin. Es darf kein Rückstand bleiben.

Der Schmelzpunkt der besten Ozokeritsorten liegt bei 70° C.

Das Erdwachs selbst ist, abgesehen von den genannten Beimengungen, verschieden zusammengesetzt, indem es ein wechselndes Gemenge von Kohlenwasserstoffen, sauerstoffhaltigen, wachsähnlichen und bei fehlerhaft geleitetem Schmelzprocess auch asphaltartigen Substanzen ist. Daher giebt nur eine Proberaffination sichern Aufschluss über den Werth eines Ozokerites, eventuell, wenn man das Material auf Paraffin verarbeiten wollte, eine Probedestillation.

An Stelle der Proberaffination, wie sie in den Fabriken mit einer grösseren Quantität des Materiales ausgeführt wird, schlägt B. Lach[1]) die folgende, dem Verfahren im Grossen ziemlich genau nachgebildete Prüfung des Ozokerites vor:

In einer tarirten Schale werden 100 g Erdwachs mit 20 g rauchender Schwefelsäure so lange bei 170—180° C. unter stetem Rühren behandelt, bis keine schweflige Säure mehr entweicht. Dann ist die Schwefelsäure vollständig aufgebraucht. Der durch Zurückwägen constatirte Gewichtsverlust giebt den Verlust durch Verflüchtigung an.

In die heisse Masse rührt man 10 Proc. ihres Gewichtes Entfärbungspulver (Blutlaugensalzrückstände; vgl. Abschnitt „Blutlaugensalz“ S. 513) ein, welches man vorher bei 140° C. getrocknet hat, lässt erkalten und wägt einen aliquoten Theil der Masse (etwa den zehnten Theil) in Form

[1]) Chem. Z. 9, 105.

kleiner Schuppen in ein cylindrisches, vorher gewogenes Filter ein, welches man dann in den Soxhlet'schen Extractionsapparat bringt. Man extrahirt mit bei 60—80° C. siedendem Petroleumbenzin und bestimmt die Ausbeute an gebleichter Waare, indem man nach vollendeter Extraction das Benzin abdestillirt, den Rückstand bei 180° C. trocknet und wägt. Je nachdem man auf gelb, weiss oder extrafein arbeitet, kann man den Zusatz an rauchender Schwefelsäure dem Grossbetriebe anpassen.

Ceresin. Das raffinirte Erdwachs führt den Namen Ceresin. Gutes Ceresin soll wachsartig, von muschligem Bruch und geruchlos sein. Seine Farbe ist je nach der Sorte weiss oder gelb, es wird häufig mit Curcuma, Gummigutt oder Paprika gefärbt. Schüttelt man gefärbtes, geschmolzenes Ceresin mit Alkohol, so gehen absichtlich zugesetzte Farbstoffe in Lösung.

Der Schmelzpunkt liegt meist zwischen 61—78° C., zuweilen auch höher.

Seiner Verwendung als Ersatz und als Zusatz zum Bienenwachs ist bereits Erwähnung gethan, ebenso seiner Erkennung in Bienenwachs.

Das spec. Gewicht des Ceresins liegt zwischen 0,918—0,922, das des gelben Bienenwachses bei 0,963—0,967, das des weissen Wachses noch etwas höher.

Als Verfälschungen des Ceresins kommen weiches Paraffin, gebleichtes Colophonium und zur Erhöhung des Schmelzpunktes Carnaubawachs vor. Zur Entdeckung von Paraffin kocht man die Probe mit Alkohol und bringt einen Tropfen der Flüssigkeit auf ein Objectglas. Bei Gegenwart von Paraffin sind unter dem Mikroskope deutlich krystallinische Blättchen wahrnehmbar. Die andern Zusätze lassen sich leicht entdecken, wenn man die Probe nach der v. Hübl'schen Methode zur Untersuchung von Bienenwachs (S. 997) prüft. Will man das Harz als solches abscheiden, so verseift man die Probe mit alkoholischer Kalilauge, extrahirt das Unverseifte nach den oben beschriebenen Methoden und fällt das Harz durch Ansäuern mit Salzsäure.

IV. Paraffinkerzen.

Paraffin. Reines Paraffin ist vollständig weiss, durchscheinend, krystallinisch, geruch- und geschmacklos. Für den Handel ist nur der Schmelzpunkt maassgebend, je höher derselbe liegt, desto werthvoller ist das Product. Zu erwähnen ist noch, dass das spec. Gewicht mit dem Schmelzpunkt steigt.

Der Schmelzpunkt des Paraffins variirt von 30—80° C., zur Kerzenfabrikation verwendetes Paraffin schmilzt meist zwischen 48 und 59° C.

Da die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Schmelzpunktes nicht unwesentlich differirende Angaben liefern, so muss zwischen Händler und Käufer die zu befolgende Methode zur Bestimmung des Schmelz- oder auch Erstarrungspunktes vereinbart werden.

Ausser den Bd. II S. 457 ff. beschriebenen Methoden ist die vom „Verein für Mineralöl-Industrie in Halle a. S." im Paraffinhandel vielfach im Gebrauch. Die Vorschrift lautet:

„Ein kleines, mit Wasser gefülltes Becherglas von ungefähr 7 cm Höhe und 4 cm Durchmesser wird bis ungefähr 70° C. erwärmt, und auf das erwärmte Wasser ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Paraffins geworfen, so gross, dass es nach dem Zusammenschmelzen ein rundes Auge von etwa 6 mm Durchmesser bildet. Sobald dies flüssig, wird in das Wasser ein Celsius'sches Thermometer (zu beziehen von Ferd. Dehne oder von Jul. Herm. Schmidt in Halle a. S.) von der durch den Verein für Mineralöl-Industrie festgestellten Einrichtung so tief eingetaucht, dass das längliche Quecksilbergefäss des Thermometers ganz von Wasser bedeckt wird. In dem Augenblicke, wo sich auf dem Paraffinauge ein Häutchen bildet, wird der Erstarrungspunkt an der Scala des Thermometers abgelesen. Während dieser Operation muss das Becherglas durch eine Umgebung von Glastafeln sorgfältig vor Zugluft geschützt werden und darf der Hauch des Mundes beim Beobachten der Scala das Paraffinauge nicht treffen."

Nach C. Engler[1]) giebt diese Methode sehr unsichere Resultate, wenn man nicht noch weitere besondere Vorsichtsmaassregeln anwendet.

Paraffinkerzen. Die Paraffinkerzen enthalten meist 3—15 Proc. Stearinsäure. Man bestimmt dieselbe, indem man 5—10 g der Probe mit 50 bis 100 ccm säurefreiem Alkohol erhitzt und nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit $^1/_2$-Normallauge titrirt. Die auf diesem Wege ermittelte Säurezahl kann dann ohne merklichen Fehler auf Stearinsäureprocente umgerechnet werden, indem man das Moleculargewicht der technischen Stearinsäure = 275 setzt.

Auch für die Werthbestimmung der Paraffinkerzen ist der Schmelz- und Erstarrungspunkt maassgebend, doch ist dabei zu berücksichtigen, dass der Stearinzusatz den Schmelzpunkt des Paraffins bedeutend herabdrückt.

---

[1]) Post, Chemisch-technische Analyse 1881. Braunschweig.

Glycerin.

Von

Prof. Dr. R. Benedikt.

Rohmaterial. Die theoretische Glycerinausbeute, welche ein Fett liefern kann, kann nach den S. 991 ff. beschriebenen Methoden ermittelt werden. Die wirkliche Ausbeute bleibt jedoch stets weit hinter der theoretischen zurück; der Verlust bei der Schwefelsäureverseifung ist grösser als bei der Kalkverseifung.

Rohglycerine. Man unterscheidet nach Filsinger[1]) im Glycerinhandel:

1. Saponifications-Glycerine. Sie sind bei der Autoclaven-Kalkverseifung in den Stearinfabriken gewonnen, werden in der Stärke von 24, 26, 28 und 30° Bé. geliefert, sind hellgelb bis dunkelbraun und haben, falls sie nicht freien Aetzkalk enthalten, rein süssen Geschmack und reinen Geruch. Sie sollen bei einer Concentration von 28° Bé. nicht mehr als 0,5 Proc. Asche enthalten, mit Bleiessig nur einen unbedeutenden Niederschlag geben und in mässiger Verdünnung durch Salzsäure nicht getrübt werden.

2. Destillations-Rohglycerine werden bei der Verseifung der Fette mit Schwefelsäure erhalten. Sie haben einen scharfen, adstringirenden Geschmack, riechen zwischen den Händen gerieben unangenehm fremdartig und geben bis zu 3,5 Proc. Asche, hauptsächlich Chloride und Sulfate von Kalk und Alkalien. Durch Bleiessig entstehen sehr voluminöse Niederschläge, Salzsäure bringt weissliche Trübungen hervor, welche sich in der Hitze zu ölartigen, schwärzliche Massen vereinigen.

3. Laugenglycerine. Diese Glycerine werden aus den Unterlaugen der harten Seifen gewonnen. Sie können neben Kochsalz noch Verunreinigungen der verschiedensten Art enthalten, besonders Leim, Harzsäure, Proteïnkörper, Aetznatron, kohlensaures Natron, Schwefelnatrium, Rhodannatrium, Natriumhyposulfit. Gute Seifenglycerine des Handels zeigen jetzt meistens eine röthlichbraune, zuweilen auch kaum gelbbraune Farbe, enthalten 80—82 Proc. Glycerin, ungefähr 10 Proc. Asche und noch 8—10 Proc. Wasser und organische Verunreinigungen.

---

[1]) Chem. Z. **1890**, 1729.

Glycerin. Reines Glycerin wird durch Destillation des gereinigten Rohglycerins mit überhitztem Wasserdampf gewonnen. Dasselbe enthält noch 6—10 Proc. Wasser. Saponifications-Glycerine werden auch durch Ausfällen des Kalks mit Oxalsäure und Filtriren über Knochenkohle gereinigt, auf die verlangte Concentration gebracht und in nicht destillirtem Zustande als „kalkfreies gelbes Glycerin", „kalkfreies weisses Glycerin" und „Dynamitglycerin" in den Handel gebracht. Das letztere zeigt 30° Bé., soll kalkfrei sein und darf mit Silberlösung nur eine schwache Trübung geben, seine Farbe ist gelblich.

Untersuchung. Zur Bestimmung des Aschengehaltes von Laugenglycerin verkohlt man nach Vizern[1]) 10 g Glycerin in einer Platinschale, extrahirt den Rückstand mit Wasser, filtrirt und extrahirt noch zweimal mit Wasser. Das Filter wird sammt Inhalt in der Platinschale verascht, das Filtrat in die Schale gegossen, der Rückstand mässig erhitzt und getrocknet. Bei Abschlüssen in Seifenlaugenglycerin ist meist ein Minimum von 80 Proc. Glycerin und ein Maximum von 10,5 Proc. Asche bedungen. Bei anderen Glycerinen kann man die Asche meist durch einfaches Einäschern bestimmen. Der Aschengehalt des destillirten Glycerins beträgt höchstens 0,2 Proc.

Den Gesammtgehalt des Glycerins an fremden, nicht flüchtigen Bestandtheilen ermittelt man nach Leopold Mayer in der Weise, dass man eine gewogene Menge der Probe in einer Platinschale auf etwa 150—200° erhitzt, indem man die Schale z. B. auf eine Asbestplatte stellt und mit einer ganz kleinen Flamme anheizt. Dabei verflüchtigt sich das Glycerin ziemlich rasch und ohne jede Zersetzung. Der Rückstand wird gewogen, er besteht aus organischen und unorganischen Verunreinigungen. Der Gehalt an organischen Substanzen ergiebt sich aus der Differenz zwischen Gesammtrückstand und Asche.

Der in dieser Weise ermittelte Gehalt an nicht flüchtiger organischer Substanz ist nicht absolut richtig, weil die Unveränderlichkeit der Beimengungen bei 150—200° vorausgesetzt ist, doch haben die gefundenen Zahlen relativen Werth und geben für die Praxis genügende Anhaltspunkte.

Dasselbe gilt von der zu demselben Zwecke gegebenen Vorschrift von Champion und Pellet[2]): 50 g der Probe werden, mit Wasser verdünnt, mit Bleiessig gefällt. Der Niederschlag wird auf einem tarirten Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. Dann bestimmt man durch Einäschern des Filters, Lösen des Rückstandes in Salpetersäure und Eindampfen mit Schwefelsäure die Menge des Bleioxydes und zieht sie von

[1]) J. Soc. Chem. **1889**, 8, 4.
[2]) Z. anal. Ch. **14**, 391.

dem Gewichte des Niederschlags ab. Dynamitglycerin darf nur sehr geringe Mengen nicht flüchtiger organischer Substanzen enthalten, soll also mit Bleiessig überhaupt keinen reichlichen Niederschlag geben.

Hat man Chlor in der Asche nachgewiesen, so kann man dasselbe nach Allen nicht durch directe Titrirung oder Fällung des verdünnten Glycerins mit Silberlösung bestimmen, indem Chlorsilber in Glycerin löslich ist, und Silbernitrat durch verschiedene Verunreinigungen reducirt wird. Man verfährt am besten in der Weise, dass man eine gewogene Probe, nachdem man sie entzündet hat, ruhig abbrennen lässt, den kohligen Rückstand mit Wasser extrahirt und die filtrirte Lösung mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator titrirt.

In nicht destillirtem Glycerin findet sich häufig etwas Kalk, dessen qualitative und quantitative Bestimmung durch Fällen mit oxalsaurem Ammon erfolgt.

Zur Entfernung des Kalkes wird das Glycerin häufig mit Oxalsäure versetzt, worauf sich dann ein Ueberschuss des Fällungsmittels im Glycerin vorfinden kann. Zur Bestimmung des Oxalsäuregehaltes neutralisirt man 50 g der mit Wasser verdünnten Probe mit Ammoniak, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Chlorcalcium.

Flüchtige organische Säuren verrathen sich durch den angenehmen Obstgeruch, der beim Erwärmen der Probe mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure auftritt.

Reines Glycerin darf in verdünnter Lösung mit säurefreier Silbernitratlösung keinen weissen, beim Stehen oder Erwärmen schwarz werdenden Niederschlag geben (Ameisensäure, Buttersäure, Acroleïn).

Verfälschungen des Glycerins mit Dextrin und Zucker kommen bisweilen vor.

Dextrin wird abgeschieden, wenn man die Probe mit Alkohol verdünnt.

Bei Anwesenheit von Zucker hinterlässt die Probe beim Verdampfen einen reichlichen Rückstand. Mit Zucker versetztes Glycerin ist ferner optisch activ.

Böttger erhitzt 5 Tropfen des zu prüfenden Glycerins mit 100 Tropfen Wasser, 1 Tropfen Salpetersäure (D = 1,30) und 0,03—0,04 g molybdänsaurem Ammon zum Kochen. Bei Gegenwart von Zucker oder Dextrin färbt sich die Probe intensiv blau.

Glycerin, welches Rohrzucker enthält, schwärzt sich beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure und giebt beim Erwärmen mit einer Mischung von 1 Vol. Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser sofort eine rothgelbe Lösung.

Mit Traubenzucker versetztes Glycerin giebt beim Erhitzen mit Fehling'scher Lösung einen rothen Niederschlag, noch bevor der Siedepunkt erreicht ist. (Endemann.)

Gehaltsbestimmung. Das käufliche destillirte Glycerin enthält noch 6—10 Proc. Wasser. Sind Verunreinigungen in nennenswerthen Mengen nicht vorhanden, so kann man den Gehalt an reinem Glycerin durch Bestimmung des specifischen Gewichtes[1]), des Brechungsexponenten[2]) oder der Dampfspannung[3]) ermitteln.

Besitzt man ein Abbé'sches Refractrometer, so kommt man am raschesten durch die Bestimmung des Brechungsexponenten zum Ziele, auch hat diese Methode den Vortheil, dass sie mit einem Tropfen der Flüssigkeit ausgeführt werden kann.

Specifische Gewichte wässriger Glycerinlösungen.

Gewichts-Proc. Glycerin	Lenz Spec. Gewicht bei 12—14° Wasser v. 12°=1	Strohmer Spec. Gewicht bei 17·5° Wasser v. 17·5°=1	Gerlach Spec. Gew. bei 15° Wasser von 15° = 1	Gerlach Spec. Gew. bei 20° Wasser von 20° = 1	Gewichts-Proc. Glycerin	Lenz Spec. Gewicht bei 12—14° Wasser v. 12°=1	Strohmer Spec. Gewicht bei 17·5° Wasser v. 17·5°=1	Gerlach Spec. Gew. bei 15° Wasser von 15° = 1	Gerlach Spec. Gew. bei 20° Wasser von 20° = 1
100	1·2691	1·262	1·2653	1·2620	69	1·1858	1·179	—	—
99	1·2664	1·259	1·2628	1·2594	68	1·1826	1·176	—	—
98	1·2637	1·257	1·2602	1·2568	67	1·1795	1·173	—	—
97	1·2610	1·254	1·2577	1·2542	66	1·1764	1·170	—	—
96	1·2584	1·252	1·2552	1·2516	65	1·1733	1·167	1·1711	1·1685
95	1·2557	1·249	1·2526	1·2490	64	1·1702	1·163	—	—
94	1·2531	1·246	1·2501	1·2464	63	1·1671	1·160	—	—
93	1·2504	1·244	1·2476	1·2438	62	1·1640	1·157	—	—
92	1·2478	1·241	1·2451	1·2412	61	1·1610	1·154	—	—
91	1·2451	1·239	1·2425	1·2386	60	1·1582	1·151	1·1570	1·1550
90	1·2425	1·236	1·2400	1·2360	59	1·1556	1·149	—	—
89	1.2398	1·233	1·2373	1·2333	58	1·1530	1·146	—	—
88	1·2372	1·231	1·2346	1·2306	57	1·1505	1·144	—	—
87	1·2345	1·228	1·2319	1·2279	56	1·1480	1·142	—	—
86	1·2318	1·226	1·2292	1·2252	55	1·1455	1·140	1·1430	1·1415
85	1·2292	1·223	1·2265	1·2225	54	1·1430	1·137	—	—
84	1·2265	1·220	1·2238	1·2198	53	1·1403	1·135	—	—
83	1·2238	1·218	1·2211	1·2171	52	1·1375	1·133	—	—
82	1·2212	1·215	1·2184	1·2144	51	1·1348	1·130	—	—
81	1·2185	1·213	1·2157	1·2117	50	1·1320	1·128	1·1290	1·1280
80	1·2159	1·210	1·2130	1·2090	45	1·1183	—	1·1155	1·1145
79	1·2122	1·207	1·2102	1·2063	40	1·1045	—	1·1020	1·1010
78	1·2106	1·204	1·2074	1·2036	35	1·0907	—	1·0885	1·0875
77	1·2079	1·202	1·2046	1·2009	30	1·0771	—	1·0750	1·0740
76	1·2042	1·199	1·2018	1·1982	25	1·0635	—	1·0620	1·0610
75	1·2016	1·196	1·1990	1·1955	20	1·0498	—	1·0490	1·0480
74	1·1999	1·193	1·1962	1·1928	15	1·0374	—	—	—
73	1·1973	1·190	1·1934	1·1901	10	1·0245	—	1·0245	1·0235
72	1·1945	1·188	1·1906	1·1874	5	1·0123	—	—	—
71	1·1918	1·185	1·1878	1·1847	0	1·0000	—	1·0000	1·0000
70	1·1889	1·182	1·1850	1·1820					

[1]) Lenz, Z. anal. Ch. **19**, 302. Strohmer, Monatsh. Ch. **5**, 61. Gerlach, Chem. Ind. **7**, 281. Skalweit, Rep. anal. Ch. **5**, 18.

[2]) Lenz l. c., Strohmer l. c.

[3]) Gerlach, Chem. Ind. **7**, 277.

Sonst ermittelt man zur Gehaltsbestimmung das specifische Gewicht mittelst Aräometers, Piknometers etc. Dabei lässt man das Glycerin stets an der Wand des Gefässes herablaufen, damit keine Luftblasen in dasselbe gelangen, die nur sehr langsam aufsteigen. Bei der piknometrischen Bestimmung entfernt man sie am besten durch Auspumpen.

Die specifischen Gewichte von Glycerinlösungen mit weniger als 50 Proc. Glycerin sind aus der untenstehenden Tabelle von Lenz zu ersehen.

Für Temperaturen, welche den beiden Normaltemperaturen von Gerlach, nämlich 15 und 20°, naheliegen, kann man das specifische Gewicht mit hinreichender Näherung aus der obenstehenden Tabelle berechnen.

Es seien s_1, s_2 und s_t die specifischen Gewichte einer Glycerinlösung bei 15, 20 und t^0, bezogen auf Wasser von denselben Temperaturen, so ist

$$s_t = s_1 + \frac{t-15}{5}(s_2 - s_1).$$

Tabelle über das specifische Gewicht und den Brechungsindex wässriger Glycerinlösungen. Nach Lenz.

Wasserfreies Glycerin	Spec. Gewicht bei 12–14° C.	Brechungsindex bei 12·5–12·8° C.	Wasserfreies Glycerin	Spec. Gewicht bei 12–14° C.	Brechungsindex bei 12·5–12·8° C.	Wasserfreies Glycerin	Spec. Gewicht bei 12–14° C.	Brechungsindex bei 12·5–12·8° C.	Wasserfreies Glycerin	Spec. Gewicht bei 12–14° C.	Brechungsindex bei 12·5–12·8° C.
100	1·2691	1·4758	74	1·1999	1·4380	49	1·1293	1·3993	24	1·0608	1·3639
99	1·2664	1·4744	73	1·1973	1·4366	48	1·1265	1·3979	23	1·0580	1·3626
98	1·2637	1·4729	72	1·1945	1·4352	47	1·1238	1·3964	22	1·0553	1·3612
97	1·2610	1·4715	71	1·1918	1·4337	46	1·1210	1·3950	21	1·0525	1·3599
96	1·2584	1·4700	70	1·1889	1·4321	45	1·1183	1·3935	20	1·0498	1·3585
95	1·2557	1·4686	69	1·1858	1·4304	44	1·1155	1·3921	19	1·0471	1·3572
94	1·2531	1·4671	68	1·1826	1·4286	43	1·1127	1·3906	18	1·0446	1·3559
93	1·2504	1·4657	67	1·1795	1·4267	42	1·1100	1·3890	17	1·0422	1·3546
92	1·2478	1·4642	66	1·1764	1·4249	41	1·1072	1·3875	16	1·0398	1·3533
91	1·2451	1·4628	65	1·1733	1·4231	40	1·1045	1·3860	15	1·0374	1·3520
90	1·2425	1·4613	64	1·1702	1·4213	39	1·1017	1·3844	14	1·0349	1·3507
89	1·2398	1·4598	63	1·1671	1·4195	38	1·0989	1·3829	13	1·0332	1·3494
88	1·2372	1·4584	62	1·1640	1·4176	37	1·0962	1·3813	12	1·0297	1·3480
87	1·2345	1·4569	61	1·1610	1·4158	36	1·0934	1·3798	11	1·0271	1·3467
86	1·2318	1·4555	60	1·1582	1·4140	35	1·0907	1·3785	10	1·0245	1·3454
85	1·2292	1·4540	59	1·1556	1·4126	34	1·0880	1·3772	9	1·0221	1·3442
84	1·2265	1·4525	58	1·1530	1·4114	33	1·0852	1·3758	8	1·0196	1·3430
83	1·2238	1·4511	57	1·1505	1·4102	32	1·0825	1·3745	7	1·0172	1·3417
82	1·2212	1·4496	56	1·1480	1·4091	31	1·0798	1·3732	6	1·0147	1·3405
81	1·2185	1·4482	55	1·1455	1·4079	30	1·0771	1·3719	5	1·0123	1·3392
80	1·2159	1·4467	54	1·1430	1·4065	29	1·0744	1·3706	4	1·0098	1·3380
79	1·2122	1·4453	53	1·1403	1·4051	28	1·0716	1·3692	3	1·0074	1·3367
78	1·2106	1·4438	52	1·1375	1·4036	27	1·0689	1·3679	2	1·0049	1·3355
77	1·2079	1·4424	51	1·1348	1·4022	26	1·0663	1·3666	1	1·0025	1·3342
76	1·2042	1·4409	50	1·1320	1·4007	25	1·0635	1·3652	0	1·0000	1·3330
75	1·2016	1·4395									

Nimmt man die Bestimmung nicht bei der Normaltemperatur vor, so begeht man einen kleinen Fehler. Lenz hat folgendes Verfahren vorgeschlagen, welches die Refractometerbestimmungen unabhängig von kleinen Schwankungen in der Justirung des Index macht und den Einfluss der Temperatur bedeutend herabmindert. Man beobachtet nämlich 1. die Refraction der betreffenden Lösung und 2. direct hinterher, somit bei derselben Temperatur die Refraction reinen Wassers. Die Differenzen finden sich mit den ihnen zugehörigen Procentgehalten der Lösungen an reinem Glycerin in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle über die Differenzen zwischen den Brechungsindices wässriger Glycerinlösungen und reinen Wassers. Nach Lenz.

Dn[1]) Glycerin — Dn Wasser	Gewichts-Proc. Glycerin	Dn Glycerin — Dn Wasser	Gewichts-Proc. Glycerin	Dn Glycerin — Dn Wasser	Gewichts-Proc. Glycerin	Dn Glycerin — Dn Wasser	Gewichts-Proc. Glycerin	Dn Glycerin — Dn Wasser	Gewichts-Proc. Glycerin
0·1424	100	0·1133	80	0·0806	60	0·0526	40	0·0251	20
0·1410	99	0·1119	79	0·0792	59	0·0510	39	0·0238	19
0·1395	98	0·1104	78	0·0780	58	0·0495	38	0·0225	18
0·1381	97	0·1090	77	0·0768	57	0·0479	37	0·0212	17
0·1366	96	0·1075	76	0·0757	56	0·0464	36	0·0199	16
0·1352	95	0·1061	75	0·0745	55	0·0451	35	0·0186	15
0·1337	94	0·1046	74	0·0731	54	0·0438	34	0·0173	14
0·1323	93	0·1032	73	0·0717	53	0·0424	33	0·0160	13
0·1308	92	0·1018	72	0·0702	52	0·0411	32	0·0146	12
0·1294	91	0·1003	71	0·0688	51	0·0398	31	0·0133	11
0·1279	90	0·0987	70	0·0663	50	0·0385	30	0·0120	10
0·1264	89	0·0970	69	0·0659	49	0·0372	29	0·0108	9
0·1250	88	0·0952	68	0·0645	48	0·0358	28	0·0096	8
0·1235	87	0·0933	67	0·0630	47	0·0345	27	0·0083	7
0·1221	86	0·0915	66	0·0616	46	0·0332	26	0·0071	6
0·1206	85	0·0897	65	0·0601	45	0·0318	25	0·0058	5
0·1191	84	0·0879	64	0·0587	44	0·0305	24	0·0046	4
0·1177	83	0·0861	63	0·0572	43	0·0292	23	0·0033	3
0·1162	82	0·0842	62	0·0556	42	0 0278	22	0·0021	2
0·1148	81	0·0824	61	0·0541	41	0·0265	21	0·0008	1

Glyceringehalt von Rohglycerinen. Der Glyceringehalt stark verunreinigter Rohglycerine lässt sich weder aus dem specifischen Gewicht noch aus dem Brechungsexponenten folgern. Die Ermittelung des Glyceringehaltes geschieht am besten nach dem von Benedikt und Cantor[2]) empfohlenen Acetinverfahren. Die Permanganatmethode (S. 991) kann

[1]) Dn ist der Brechungsindex (n) für die Natriumlinie D, welchen die Refractometer direct angeben.

[2]) Z. angew. Ch. **1888**, 460.

allerdings auch zur Prüfung von Rohglycerinen verwendet werden, doch muss die mit Wasser verdünnte Probe erst mit Bleiessig gefällt, vom Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt und neuerdings filtrirt werden, bevor dasselbe mit Permanganat oxydirt werden darf.

Zur Ausführung des Acetinverfahrens bedarf man:

1. $^1/_2$- bis $^1/_1$-Normalsalzsäure von genau bestimmtem Titer.

2. Verdünnte, nicht titrirte Natronlauge mit nicht mehr als 20 g Natronhydrat im Liter.

3. Concentrirte, etwa 10 proc. Natronlauge. In die 1 bis 1,5 Liter fassende Flasche setzt man mittelst Kautschukpfropfens eine 25 ccm-Pipette ein, deren oberes Ende mit einem Stückchen Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen ist.

Man wägt 1 bis 1,5 g der Probe in einem weithalsigen Kölbchen mit kugelförmigem Boden von etwa 100 ccm Inhalt ab, fügt 7 bis 8 g Essigsäureanhydrid und etwa 3 g vollständig entwässertes Natriumacetat hinzu und kocht 1 bis $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler. Man lässt etwas abkühlen, verdünnt mit 50 ccm Wasser und erwärmt am Rückflusskühler bis zur vollständigen Lösung, wobei die Flüssigkeit nicht in's Sieden kommen soll. Dies muss ebenfalls am Rückflusskühler geschehen, da das Triacetin, wie wir durch den Versuch festgestellt haben, mit Wasserdämpfen ziemlich leicht und unzersetzt flüchtig ist.

Hat sich das am Boden befindliche Oel gelöst, so filtrirt man in einen weithalsigen Kolben von 400 bis 600 ccm Inhalt ab, wodurch die Flüssigkeit von einem meist weissen und flockigen Niederschlag getrennt wird, welcher bei Rohglycerinen ziemlich reichlich sein kann und den grössten Theil der organischen Verunreinigungen enthält. Man wäscht das Filter gut nach, lässt das Filtrat vollständig erkalten, fügt Phenolphtaleïn hinzu und neutralisirt genau mit der verdünnten Natronlauge. Der Uebergang ist bei einiger Aufmerksamkeit leicht zu erkennen; die Neutralität ist erreicht, wenn sich die schwach gelbliche Farbe der Flüssigkeit in Röthlichgelb verwandelt. Eine eigentliche Rothfärbung tritt erst bei einem zu vermeidenden Ueberschuss der Lauge ein. Die Neutralisation muss in der Kälte und mit verdünnter Lauge (nicht stärker als halbnormal) erfolgen, da das Triacetin sonst schon zum Theil verseift wird.

Man füllt nun die in die 10 proc. Lauge eingesetzte Pipette und lässt sie in die Flüssigkeit ablaufen. Die Pipette muss bei jedem Versuch in genau gleicher Weise entleert werden, was am leichtesten erreicht wird, wenn man nach dem Ausfliessen des Flüssigkeitsstrahles immer dieselbe Anzahl von Tropfen (z. B. drei) nachlaufen lässt. Man kocht eine Viertelstunde und titrirt den Ueberschuss der Lauge mit Salzsäure zurück. Hierauf ermittelt man den Natrongehalt von 25 ccm Lauge, welche man

in der angegebenen Weise abmisst, durch Titration mit Salzsäure. Das Neutralisiren und Titriren soll so rasch als möglich ausgeführt werden.

Beispiel: 1,324 g Glycerin.

25 ccm Lauge neutralisiren	60,5 ccm Norm.-Salzs.
Zum Zurücktitriren verbraucht	21,5 - - -
Zur Zerlegung des Triacetins verbraucht	39,0 ccm Norm.-Salzs.

1 ccm Normalsalzsäure entspricht $0{,}092 : 3 = 0{,}03067$ g Glycerin.

Somit enthielt die Probe:

$0{,}03067 \times 39 = 1{,}1960$ g Glycerin oder 90,3 Proc.

Die Paraffin- und Mineralöl-Industrie.

Von

Dr. Böckmann.

1. **Allgemeines**[1]). Die Paraffinfabrikation aus Braunkohle, Bogheadkohle, bituminösen Schiefern concentrirt sich auf gewisse Industriecentren (um Halle a. S., in Schottland). Zunächst wird aus dem Rohmaterial in besonderen Schweelereien (in der Hallenser Gegend befinden sich deren über etwa vier Dutzend) Theer gewonnen und dieser wieder in besonderen (bei Halle in 15) Fabriken verarbeitet. So wird beispielsweise in der Fabrik Webau der Theer der Schweelereien von Webau, Runthal, Wildschütz, Tackau, Gaumnitz (zusammen 300 Oefen) sowie gelegentlich angekaufter Theer verarbeitet. Neben solchem fremden Theer wird nicht selten auch Rohparaffin fremder Fabriken mit dem eigenen Fabrikate verarbeitet. Die Verarbeitung des Braunkohlentheers zerfällt in vier Operationen: 1. das Destilliren, 2. das Behandeln mit Chemikalien (Mischprocess), 3. das Krystallisiren und 4. das Entölen (Pressen) des Paraffins.

Der Theer wird in gusseisernen Destillationsblasen von 2—3000 kg Inhalt über freiem Feuer mit Hülfe des Vacuums destillirt. Vortheile des Vacuums sind: Vermeidung von Zersetzungen und in Folge dessen eine weit geringere Bildung von Koks und bequem abziehbare Residuen; Verkürzung der Destillationsdauer und also Ersparniss an Destillationsblasen (in Webau jetzt 35, früher 70 Blasen!) sowie eine schärfere Trennung der einzelnen Fractionen.

Webau hat drei Destillationsgebäude: das Hauptgebäude mit 26 Blasen für Theer, schweres Theeröl und deren Residuen, das zweite Gebäude mit 7 Blasen für leichte Oele und 2 Blasen für deren Rückstände und das dritte mit 4 Blasen und zwar ohne Vacuum für Aufarbeitung von Abgängen aus der Behandlung der Mineralöle mit Chemikalien.

---

[1]) Vergl. Bergassessor Vollert, „Der Braunkohlenbergbau“; Dr. Krey, „Die Mineralöl- und Paraffinfabrikation der Riebeck'schen Montanwerke bei Halle a. S.“. (Unter demselben Titel in Dingl. **277**, 426 u. 460; Referat hiervon in Biedermann's „Techn.-chem. Jahrbuch“ **13**, 201 u. 206.) Thede, „Die Braunkohlenindustrie bei Halle a. S.“ (Z. deutsch. Ing. **1890**, 1216); Stenart (J. Soc. Chem. Ind. **1889**, 100), „Ueber die schottische Paraffinindustrie“.

Nach der ersten Trennung des Theeres mittelst fractionirter Destillation in Rohöl und Rohparaffinmassen bedürfen die Mineralöle, abgesehen vom Mischprocesse, je nach der erforderlichen Reinheit einer zwei-, drei-, ja viermaligen Destillation. Bei der zweiten Destillation entstehen bereits helle Gasöle als verkaufsfertiges Product, während die dritte Destillation Photogen- oder „Benzin"-, Leucht- oder Solaröl, Putzöl, helle und dunkle Gasöle liefert. Letztere giebt neben Fettölen auch die vierte Destillation. Die Destillation erfolgt nicht allein aus Gründen der Oelraffinerie, sondern auch um das in Lösung enthaltene Paraffin in der Lösung zu concentriren. Auch aus schweren geringwerthigen Oelen werden mittelst Destillation unter höherem Druck nach Krey (D.R.P. 37 728) leichte Oele dargestellt. Augenblicklich allerdings wird dieses Verfahren nicht viel angewendet, da sich der Markt für Gasöle gebessert hat.

Bei der eigentlichen Theer- und Oeldestillation im luftverdünnten Raume und über freiem Feuer wird mit Dampfunterstützung nicht destillirt, da letztere Paraffinminderausbeute zur Folge hat. Dagegen nimmt man die Destillation (das „Abblasen") der leichtesten Oele (des „Benzins") mit Dampf im Vacuum und ohne sonstige Heizung vor. Die Abgänge der Mischerei endlich werden nicht im Vacuum, sondern unter Einströmen von überhitztem Dampf destillirt, wobei Webau monatlich aus 4 Blasen 600 hkg Kreosotöl und 500 hkg Asphalt erzeugt. Letzterer wird aus den Blasen mit Presse direct in Formen abgedrückt.

Im Mischhause erfolgt in Webau die Behandlung der verschiedenen Destillate mit Schwefelsäure (von 50 und 66° B., gelegentlich auch rauchende) und Natronlauge (von 32 bis 40° B.) in 10 geschlossenen, cylindrischen Gefässen à 18000 kg Inhalt (entsprechend der Charge von 6—9 Blasen), welche im Deckel Schauklappen haben. Die Einrichtung dieses Mischhauses ist ein Triumph hochentwickelter Technik. Zur Bedienung der gesammten, elektrisch beleuchteten Anlage, in welcher täglich 250—300 t Mineralöle behandelt werden und deren Jahresverbrauch an Chemikalien (für den Mischprocess) im Jahre 1888 131 000 M. betrug, ist nur je 1 Arbeiter bei Tag und Nacht erforderlich! Die Chemikalien befinden sich in in den Fussboden eingelassenen Druckkesseln und werden mittelst Pressluft in Messgefässe gedrückt, welche höher stehen als der Einlauf in das Mischgefäss. Unter den Gefässen laufen die Rinnen hin, welche die Mischproducte, d. h. die sich am Boden absetzenden, mit Theerproducten beladenen Chemikalien aufnehmen und weiterleiten.

Die Oelfabrikate aus dem Braunkohlentheer sind:

1. Leichtes Braunkohlentheeröl (Photogen, oder unrichtiger Weise „Benzin" genannt). Spec. Gew. 0,790—0,800.

2. Solaröl (Leuchtöl). Spec. Gew. 0,825—0,830. Entflammungspunkt 50°, farblos, bei 260° siedend.

3. Putzöl (Extractionsöl). Spec. Gew. 0,850—0,860. Entflammungspunkt 100°, fast farblos bis schwach gelb, bis 280° siedend.

4. Helle bis rothe Paraffinöle für verschiedene Zwecke, auch zur Vergasung. Spec. Gew. 0,860—0,880, bis 300° siedend.

5. Dunkle Paraffinöle (Gasöle), auch zur Wagenfettfabrikation. Spec. Gew. 0,880—0,925, rothbraun bis schwarz.

6. Fettöle (gelbe und gelbrothe Paraffinöle). Spec. Gew. 0,880 bis 0,900. Für bessere Schmiermittel; Kreosotproducte, Braunkohlenpech, Goudron.

Da die Versandzeit dieser Producte sich auf die Herbstmonate und den Winter zusammendrängt, so muss ein grosser Theil der Fabrikate gelagert werden in grossen Reservoirs.

Die Paraffingewinnung. Den bei der Theerdestillation erhaltenen paraffinhaltigen Oelen wird das Paraffin durch Abkühlen und Krystallisirenlassen entzogen. Die Paraffinmassen werden mittelst Grubenwassers auf dessen Temperatur (etwa 18°) in „Hülsen“ (von etwa 27 kg Inhalt) gekühlt. In den gleichen Gefässen, von welchen in Webau etwa 5500 Stück in 2 Kühlkellern aufgestellt sind, aber mittelst Salzlösungen, welche in Eismaschinen auf etwa — 5° abgekühlt wurden, werden auf etwa 0° jene Paraffinmassen abgekühlt, welche der 2. und 3. Destillation entstammen und Paraffine von 42—48° Schmelzpunkt geben. Endlich die bei der 3. und 4. Destillation erhaltenen, unter 42° schmelzenden Paraffinmassen werden in grösseren, cylindrischen Gefässen (zu 4000—5000 kg Inhalt) in der Winterkälte auskrystallisiren gelassen.

Sobald das Paraffin die „Hülsen“ verlässt, fällt es in einen Trog, in welchem es durch einen Maischapparat zerkleinert wird und wird von hier nach den Filterpressen gedrückt, in denen die erste Entölung der Masse vorgenommen wird. Die Filterpresslinge werden dann einem Druck von 80 bis 100 Atm. in stehenden, hydraulischen Pressen unterworfen; die dabei resultirenden Presslinge enthalten schon gegen 90 Proc. Paraffin.

Der fernere Reinigungsprocess ist ein Waschprocess unter Druck. Die Presslinge werden wiederholt unter Zusatz leichter Braunkohlentheeröle geschmolzen, erstarren gelassen, abgepresst und schliesslich die adhärirenden Theile leichter Oele durch einströmenden Dampf entfernt, welcher das im Vacuum abgeblasene „Benzin“ in Condensationsvorrichtungen verdichtet. Die Schlussbehandlung des Paraffins ist seine Entfärbung mittelst Thierkohle bez. des sogen. Entfärbungspulvers (Rückstände der Blutlaugensalzfabrikation). Dieselbe geschieht in grossen cylindrischen Gefässen durch Mischen mit getrockneter und filtrirter Luft. Die Trennung vom Entfärbungsmittel geschieht mittelst Filtrirens durch Papier.

Das fertige Paraffin wandert in Webau zum grössten Theil in die eigene Kerzenfabrik. Die sächsischen Paraffine sind den schottischen hin-

sichtlich ihrer Verwendbarkeit für die Kerzenfabrikation überlegen. Die schottischen Fabriken entölen das aus den Filterpressen kommende Paraffin durch das sogen. Ausschwitzverfahren, wobei man das den Filterpresslingen anhaftende Oel bei einer Temperatur, die der des Schmelzpunktes des Paraffins angepasst ist, abtropfen lässt. Es werden dadurch (wenn bei Behandlung der Schieferöle die Schwefelsäure nicht gespart wurde) weisse und geruchlose Paraffine erzielt, welche jedoch ganz andere Structur als die deutschen Fabrikate besitzen. Sie sind zähe, klebrig und lösen sich als Kerzenmaterial schwer von den Wandungen der Giessformen ab.

Die Kerzenfabrik Webau ist die grösste Kerzenfabrik Deutschlands. Sie arbeitet mit 122 Giessmaschinen, und es werden 178 verschiedene Kerzenfaçons hergestellt. Die reinen Paraffinkerzen (welche übrigens stets einen geringen Zusatz von Stearin — 1,5 bis 2 Proc. — erhalten) sind bläulichweiss durchscheinend, sie kommen in verschiedenen Abstufungen als Krystall-, Brillant-, Paraffin-, Naturell- und Weihnachtskerzen in den Handel. Letztere werden in 6 verschiedenen (giftfreien) Farben und mit einem Stearinzusatz bis zu 4 Proc. hergestellt. — Die „Compositionskerze“ hat durch einen grösseren Gehalt an Stearin das Aeussere der Stearinkerze. Eigenthümlich ist die abnorme Erniedrigung des Schmelzpunktes der Paraffin-Stearinlegirungen. So geben $^2/_3$ Paraffin von 45° und $^1/_3$ Stearin von 54° eine Composition von 41° Schmelzpunkt (statt 48°). Die gleiche Abweichung von 7° zeigt eine Mischung von $^1/_3$ Paraffin von 57° und $^2/_3$ Stearin von 54°; die Mischung hat einen Schmelzpunkt von 48°.

Die Abfallschwefelsäure[1]) dient zur Zersetzung des Kreosotnatrons oder wird nach Ausscheidung der Harze an Düngerfabriken verkauft.

Dieses zum richtigen Verständniss einer rationellen Betriebscontrole nöthige, etwas ausführlichere Eingehen auf die technischen Grundzüge der Paraffin- und Mineralölfabrikation gewährt den Vortheil, dass wir im Folgenden uns viel kürzer unter ausdrücklicher oder stillschweigender Bezugnahme auf diesen technischen Ueberblick fassen können.

2. Die **Schweelkohle**[2]) wird im gewöhnlichen Betriebe nicht fortlaufend (auf Schweelfähigkeit etc.) controlirt. Es hat dies seine zwei Gründe. Zunächst bieten die äusseren Eigenschaften einer Schweelkohle dem geübten Blicke des Praktikers hinlängliche Momente zur Werthbeur-

[1]) Vergl. Scheithauer, „Die Verwerthung der Abfallschwefelsäure der Mineralöl- und Paraffinfabriken“ (Jahresber. d. Technikerver. d. sächs.-thüring. Miniralölind. f. 1888).

[2]) Thede („Ueber Entwerthung von Braunkohle“, Oest. Chem. u. Techn. Z. **1892**, 917 u. 952) räth, von einer sogen. Kohlenhalde in der Fabrik abzusehen und nur die frisch geförderten Kohlen zu verschweelen, resp. zu verfeuern, da beim Lagern eine Zersetzung („Trockenfäule“ und „Nassfäule“) stattfindet.

theilung und ausserdem ist die betr. Schweelerei in der Regel auch eigene Besitzerin der betr. Braunkohlenbergwerke, was also eine gewisse Garantie für gleichmässige Lieferung bietet.

Nach Engler[1]) sind die besten Schweelkohlen frisch gefördert von hellgelber Farbe und in Folge hohen Wassergehaltes meist von schmieriger Beschaffenheit; an der Luft ausgetrocknet, nehmen sie eine noch hellere Farbe an, der Bruch wird erdig, sie fühlen sich mager an, zeigen einen nur matten Glanz, der beim Reiben mit dem Fingernagel in Fettglanz übergeht. Das specifische Gewicht guter Kohle ist nur gering, der Schmelzpunkt liegt bei circa 150 bis 200°. Angezündet brennt sie leicht mit russender Flamme und verbreitet dabei einen milden, brenzlichen Geruch, welcher beim Ausblasen der Flamme ähnlich dem ist, welchen Schellack unter gleichen Umständen besitzt. Kohlen, welche diese Eigenschaften zeigen, sind von so vorzüglicher Qualität, dass es einer besonderen Prüfung ihres Werthes zu Schweelereizwecken nicht bedarf. Andere dunklere, schwerere und unreinere Varietäten müssen einer Prüfung auf Schweelfähigkeit unterzogen werden.

a) Prüfung auf Schweelfähigkeit[2]). 20 g Kohle (welche vom Momente der Probenahme in der Grube an wegen des sehr hohen Wassergehaltes — siehe unten — in vollkommen luftdicht schliessendem Gefässe aufbewahrt wurde) werden in einer Retorte abgeschweelt. Letztere ist von birnenförmiger Gestalt und derart beschaffen, dass die Schweeldämpfe leicht abziehen können, der weite Hals schliesst in möglichst stumpfem Winkel an den Retortenbauch, der Retortenhals wird luftdicht an die Vorlage angeschlossen und diese durch ein Glasrohr mit ausgezogener Spitze entluftet. Man erwärmt anfangs mit kleiner Flamme zur Austreibung des Wassers und verstärkt nach und nach das Feuer. Am Gasableitungsrohr prüft man die Stärke des entweichenden Gasstromes nach Anzünden desselben an der Grösse der entsprechenden Flamme. Man rechnet je nach Art der Kohle 4—6 Stunden Schweelzeit für eine Retortenfüllung. Nach Beendigung wird der im Retortenhalse sitzende Theer der Hauptmenge in der vorher gewogenen Vorlage[3]) hinzugeschmolzen, und beider Destillate (Theer + Wasser) Gewicht bestimmt. Durch Auffüllen von heissem Wasser[4])

---

[1]) Post's „Chem.-techn. Analyse", 2. Aufl. 1. Bd., 2. Lief. S. 242.

[2]) In den Laboratorien der sächsisch-thüringischen Mineralöl- und Paraffinfabriken übliche Prüfung (vergl. den auf S. 1011 Nota 1 citirten Bericht von Dr. Krey.

[3]) Als solche verwendet man zweckmässig einen kleinen Standcylinder von etwa 20 cm Höhe und 3 cm Weite. Die Vorlage ist mittelst doppelt durchbohrten Korkes (die zweite, engere Durchbohrung ist für das Gasableitungsrohr) mit der Retorte verbunden.

[4]) Man füllt zweckmässig gerade mit so viel heissem Wasser auf, dass der Theer bis an den oberen Rand des (senkrecht stehenden) Cylinders reicht.

in die cylindrische Vorlage scheidet sich der Theer auf dem Wasser schwimmend ab und wird durch Abkühlen der Vorlage in kaltem Wasser zum Erstarren gebracht. Der erstarrte Kuchen lässt sich leicht mittelst Spatels herausheben und wird nach Abtrocknen zwischen Filtrirpapier gewogen. Aus der Differenz ergiebt sich nach Abzug des Vorlagegewichtes der Wassergehalt. Bei paraffinarmen Theeren empfiehlt sich Zusatz einer gewogenen Menge Paraffins in die Vorlage, um einen festen Theerkuchen zu erzielen.

Eine zum Schweelen geeignete Kohle soll bei diesem Versuche mindestens noch 9 Proc. Theerausbeute geben, was einer praktischen Ausbeute im Grossen von rund 6 Proc. entspricht. Man bezieht in der Praxis die Theerausbeute meist auf 1 „Tonne“ (= 2,2 hl) Braunkohle. Da 1 hl Braunkohle rund 150 kg wiegt, so entspricht 1 „Tonne“ 330 kg. In den letzten Jahren ist die Theerausbeute der Kohlen bedeutend gefallen.

Nach Thede (Z. deutsch. Ing. **1890**, 1216) ist gegenwärtig die mittlere Theerausbeute von 1 hl Kohle 4,7 kg gegen 5,9 kg im Jahre 1880.

Der in der Retorte zurückgebliebene Grudekoks wird durch Wägung, der Verlust an Gas aus der Differenz der angewendeten Kohlenmenge und der Summe der für Theer, Wasser und Koks gefundenen Gewichte ermittelt. Zur besseren Vergleichung der Analysenresultate empfiehlt sich eine Berechnung auf einen constanten Wassergehalt von 55 Proc. Die Methode giebt Zahlen von Vergleichswerth, aber keineswegs von directem praktischen Gebrauchswerth, da man im praktischen Schweelereibetriebe nur 50—80 Proc. vom Resultate der Glasretorte zu erzielen pflegt[1]).

Man führt solche Schweelversuche im Kleinen stets dann aus, wenn neue Strecken erschlossen werden oder wenn neue Bohrungen stattfinden. Ausserdem empfiehlt es sich nach Engler (l. c. S. 243), periodische derartige Laboratoriumsschweelversuche auch mit altgewohntem Rohmaterial auszuführen, da das geförderte Material oft an Qualität sehr verschieden ist und desshalb nur durch derartige Schweelversuche im Kleinen constatirt werden kann, ob die Apparate des Grossbetriebes richtig arbeiten.

b) Das Wasser bestimmt man durch etwa $2^1/_2$stündiges Trocknen von etwa 10—20 g im Dampftrockenschrank. Da sich die Braunkohle beim Erhitzen sehr leicht zu zersetzen beginnt, darf nicht zu lange und auch durchaus nicht über 100° erhitzt werden. Grubenfeuchte Braunkohle enthält in der Regel 50—60 Proc. Wasser.

3. **Betriebsproducte.** a) Theer. Man unterwirft denselben (und zwar sowohl den bei den kleinen Probeschweelversuchen nach S. 1015 er-

[1]) Es dürfte sich meiner Ansicht nach empfehlen, die beim eben beschriebenen Laboratoriums-Schweelversuch gefundene Ausbeute mit 0,65 zu multipliciren, um dem praktischen Betriebe sich annähernde Rendements-Zahlen zu erhalten.

haltenen als auch zeitweise den im Grossbetriebe gewonnenen Theer) einer Probedestillation und prüft auf Schmelzpunkt und specifisches Gewicht.

α) Die Probedestillation. 200 g Theer werden in einer Glasretorte destillirt. Man fractionirt hierbei durch Erstarrenlassen eines Tropfens auf Eis (oder auf einer mit Eis gekühlten Glas- oder Metallplatte oder auch auf einem mit sehr kaltem Wasser gekühlten Ziegelstein). Sobald der Tropfen erstarrt, wechselt man die Vorlage. Das bis dahin Ueberdestillirte ist neben etwas Wasser (welches man auch für sich auffangen und wägen kann) Rohöl. Nunmehr destillirt Rohparaffin, welches so lange aufgefangen wird, bis braungelbe, qualmige Dämpfe auftreten. (Rohöl und Rohparaffin betragen bei gutem Theer ca. 95 Proc. des Theergewichtes.) Der Retortenrückstand besteht aus Koks und etwas schmieriger Masse, deren (unbedeutendes) Gewicht man event. durch weiteres Fortsetzen der Destillation bestimmen kann. Dieser aus Koks und schmieriger Masse bestehende Retortenrückstand soll nach Engler (l. c. S. 249) bei Theer aus stehenden Retorten höchstens $^1/_2$ bis 2 Proc., bei solchem aus liegenden $1^1/_2$ bis höchstens 4 Proc. betragen. Beträgt er mehr als 2, resp. 4 Proc., so ist der Theer nicht mehr „gut“ zu nennen.

Durch Differenz ergiebt sich das entwickelte Gas nebst Analysenverlust.

Zuweilen nimmt man auch eine selbstverständlich ein weit zuverlässigeres Bild gebende Probedestillation im grösseren Maassstabe mit einigen (5—10) Kilo Theer vor, wobei man nur sorgfältig darauf zu achten hat, dass die betr. Destillirblase mindestens zur Hälfte von dem zu destillirenden Theer gefüllt wird. Anderenfalls, d. h. wenn man etwa nur $^1/_3$ oder $^1/_4$ der Blase mit Theer anfüllt, erhält man total falsche (viel zu niedrige) Rendementszahlen für Rohparaffin und Rohöl und grosse Mengen Gas.

β) Der Schmelzpunkt wird nach Bd. II, S. 15 zweckmässig bestimmt. Er kann zwischen 25 bis 48° liegen.

Theer aus liegenden Retorten hat nach Engler (l. c. S. 248) einen Schmelzpunkt von etwa 43—48°, während solcher aus stehenden Retorten bei 28—35° schmilzt. Eine regelrechte Beziehung zwischen Höhe des Schmelzpunktes und Paraffingehaltes findet keineswegs statt.

γ) Das specifische Gewicht wird stets bei einer Temperatur von 35° R. ermittelt. Es wechselt zwischen 0,800 und 0,900, zuweilen steigt es über 0,900 (solcher Theer ist nicht mehr brauchbar), sehr selten sinkt es unter 0,8. Guter Theer soll ein specifisches Gewicht von etwa 0,82 bis 0,87 haben. Der bei den kleinen Probeschweelversuchen im Laboratorium erhaltene Theer zeigt durchschnittlich im Vergleiche zum Grossbetriebe ein um 0,022 zu hohes spec. Gewicht, welche Zahl also von der gefundenen abzuziehen ist.

Die vom „Verein für Mineralölindustrie zu Halle a. S.“ vorgeschriebenen Theerspindeln werden von Ferdinand Dehne, Halle a. S. geliefert. Es sind zwei Spindeln, die eine geht von 800 bis 900, die andere von 900—1000. (Man sagt also beispielsweise „der Theer hat ein specifisches Gewicht von 847“).

b) Rohöl. *α*) Das specifische Gewicht wird mittelst der vom „Verein für Mineralölindustrie zu Halle a. S.“ vorgeschriebenen, von der eben genannten Firma gelieferten 3 Sorten Normalaräometer (Normaltemperatur 14° R.) von 700—800, 800—900 und 900—1000 bestimmt. Für jeden Grad über bezw. unter der Normaltemperatur muss ein specifischer Gewichtsgrad zugezählt, resp. abgezogen werden. Die fortlaufenden Bestimmungen des specifischen Gewichtes der Rohöle und reinen Oele sind natürlich von grösster Wichtigkeit für die sichere Leitung dieses Theiles des technischen Betriebes. Nicht minder wichtig sind für den Käufer der reinen Oele die Ermittelungen der spec. Gewichte.

β) Der Erstarrungspunkt der Rohöle wird in der auf S. 1017 bezeichneten Weise durch Auffallenlassen eines Tropfens auf eine kühle Fläche beobachtet. Will man aber den Erstarrungspunkt in Temperaturgraden wissen, so füllt man in ein hohes, dünnwandiges Reagensglas eine etwa 5 cm hohe Schicht des zu prüfenden Oeles, taucht ein Thermometer in dasselbe, stellt das Reagensglas in eine in einem Becherglase befindliche Kältemischung von kleinzerstossenem Eis und Kochsalz und beobachtet, bei welcher Temperatur die Erstarrung eintritt. Man prüft auf Erstarrungstemperatur namentlich die Ablauföle der zweiten, dritten und vierten Krystallisation des Paraffins, um sich zu vergewissern, dass sie nicht über — 5° erstarren (anderenfalls ist das Paraffin aus ihnen noch nicht genügend auskrystallisirt). Die feineren, als bessere Maschinenschmiermittel gebrauchten Fettöle (vom ungefähren Gewichte 880—925) dürfen bei dieser Prüfung nicht über 0° erstarren.

γ) Kreosotgehalt[1]). Man füllt in einen geräumigen, auf 1000 ccm graduirten Cylinder 800 ccm Rohöl und 200 ccm Natronlauge vom spec. Gew. 1,36 (1,35 bis 1,40), schüttelt gut durch und stellt zum Abscheiden hin. Es bilden sich hierbei drei Schichten: obenauf Oel, in der Mitte eine dunkle Schicht von (mit Natronlauge sich nicht mischendem) Kreosotnatrium und unten Natronlauge. Man bestimmt nun den Kreosotgehalt (in Volumprocenten) entweder aus der beobachteten Volumenverminderung der Oelschicht oder aus dem abgelesenen Volumen der Schicht von Kreosotnatrium; die Hälfte des letzteren kann man als Kreosot annehmen.

---

[1]) Vergl. Engler in Post's „Chem.-techn. Analyse“, 2. Aufl., 1. Bd., 2. Lfg., S. 250.

Gewöhnlich beträgt der Kreosotgehalt 5—6 Proc. Ueber 10 Proc. soll er nicht steigen.

δ) Den in con. Schwefelsäure (1,842) löslichen Antheil (ungesättigte Kohlenwasserstoffe) bestimmt man ebenfalls durch Ausschütteln.

ε) Das Verhalten beim Sieden ermittelt man nach folgender, von Beauftragten des „Vereins für Mineralölindustrie zu Halle a. S.“, bezw. des „Verkaufssyndicats für Paraffinöle in Halle a. S.“ gegebener Vorschrift: „Zur Ausführung der Siedeanalyse soll ein Bunsen'scher Kolben mit Liebig'schem Kühler verwendet werden. Das Thermometer ist so in den Hals des Kolbens einzuführen, dass die Quecksilberkugel sich unterhalb der Seitenröhre befindet, durch welche die Dämpfe entweichen und die Kugel von den Dämpfen ganz umgeben wird. Die Oberkante der Quecksilberkugel muss mit der Unterkante der Seitenröhre abschneiden. Zu einer Untersuchung sind 100 ccm Oel zu verwenden und darf die Zeitdauer der Destillation bei schwereren Oelen 15 Minuten, bei leichten Oelen 30 Minuten nicht übersteigen. In einer Secunde sollen möglichst 2 Tropfen überfliessen. Das Destillat wird in einem in $^1/_1$ ccm eingetheilten Cylinder aufgefangen und die Volumprocente werden direct abgelesen.“

ζ) Hier sei auch die Bewerthung des Gasöles (Paraffinöles) nach Hirzel's Vorschrift mitgetheilt, obwohl ja strenge genommen das fertig gewonnene „Gasöl“ kein „Betriebsproduct“ mehr, sondern ein verkaufsfähiges Endproduct ist. Man legt bei diesem Versuche ein „Normalparaffinöl“ zu Grunde, das aus 100 kg eine Ausbeute von wenigstens 60 cbm eines Leuchtgases giebt, das bei 35 l Consum pro Stunde 7,5 deutsche Normalkerzen Lichtstärke hat. Es giebt Gasöle, die 20 Proc. schlechter und 40, ja 50 Proc. besser sind als das „Normalparaffinöl“.

c) Das Rohparaffin ist mit Oel, Wasser und mechanischen Beimengungen („Schmutz“) verunreinigt. Nach Handelsgebrauch darf hartes Paraffin 6 Proc. (4 Proc. Oel und 2 Proc. Wasser) Nichtparaffin enthalten; was darüber geht, wird als Verunreinigung angesehen und in Abzug gebracht. Zwischen dem Oel und dem Paraffin befindet sich keine scharfe Trennungslinie, vielmehr geht das Oel durch einen salbenartigen Zustand in Paraffin über; je nach der Stärke des Pressens wird dieses salbenartige weiche Paraffin mit dem Oele ausgeschieden und als solches bestimmt. Hier ist desshalb besonders das Arbeiten nach einheitlichen Methoden geboten und theilen wir im Nachstehenden, soweit Probenahme, Bestimmung des Oeles, Wassers und Schmutzes in Frage kommt, das neue einheitliche Untersuchungsverfahren der schottischen Mineralölindustrie[1]) mit.

---

[1]) Thomson, J. Soc. Chem. Ind. **1891**, 342; nach dem Referate in Z. angew. Ch. **1891**, 422.

α) Die Probenahme hat mit einem schwach kegelförmigen Metallrohr von solcher Länge zu geschehen, dass dasselbe bis zum Boden des betreffenden Behälters reicht. Das Rohr wird mit einem abnehmbaren Holzgriff versehen und bis zum Boden durchgedrückt. Ein oder mehrere so erhaltene Paraffincylinder stellen die Durchschnittsprobe dar. Die gut gemischte Probe wird in einer weithalsigen, mit eingeschliffenem Stöpsel (oder paraffinirtem Korkstopfen) versehenen Flasche fest eingepresst. Die Flasche muss durch die Probe ganz angefüllt sein.

β) Oelbestimmung. Die zum Auspressen des Oeles bestimmte Presse muss eine Vorrichtung zum Anzeigen des Druckes besitzen. Die Bodenfläche der Schale zur Aufnahme des Paraffins soll eine Oberfläche von 129 qcm haben. Das zu untersuchende Paraffin wird durch Schmelzen und Absetzenlassen von Wasser und Schmutz befreit, über Nacht auf etwa 15° abgekühlt und die feste Masse zu einem feinen Pulver vermahlen. Von diesem Pulver werden bei hartem Paraffin 16,2 g angewandt.

Bei grösserem Oelgehalt (über 7 Proc.) kann man sich mit 9,72 g begnügen und bei weichem Paraffin mit noch weniger. Das Auspressen soll bei 15° stattfinden und das Paraffin 15 Minuten unter der Presse liegen. Als Presstuch wird feine Leinwand benutzt. Auf diese werden so viele Lagen Filtrirpapier gelegt, dass die äusserste Lage kein Oel mehr aufnimmt. Der Druck soll höchstens 0,79 kg/qc, der Arbeitsdruck 0,71 kg betragen.

γ) Wasser. Entweder erhitzt man eine grössere Probe ($^1/_2$—1 kg Rohparaffin) in einer kupfernen Flasche mit flachem Boden von 20 cm Durchmesser, wobei man mittelst kräftiger Flamme das Wasser (mit etwas leichtem Oel) austreibt, durch einen Liebig'schen Kühler verflüssigt und in ein schmales, getheiltes Rohr auffängt und seinem Volumen nach abliest. Das an den Wänden des Kühlers haftende Wasser wird durch mit Wasser gesättigte Gasoline herabgespült. — Oder man erhitzt 32 g Rohparaffin in einer Porzellanschale unter stetem Umrühren so lange bei 110°, bis keine Blasen mehr aufsteigen. Der Gewichtsverlust wird bestimmt. In einer zweiten Schale wird ebenso viel von der zur Oelbestimmung vorbereiteten Probe auf dieselbe Weise und ebenso lange erhitzt. Der hierbei entstehende Gewichtsverlust (entsprechend dem verflüchtigten leichten Oele) wird von dem zuerst gefundenen abgezogen und der Rest als Wasser in Rechnung gestellt.

δ) Schmutz. 500 g der Probe werden geschmolzen und nach dem Absetzen des Schmutzes so viel wie möglich von dem klaren Paraffin abgegossen. Der Rest wird in Naphta aufgelöst, durch ein trockenes Filter gegossen und mit Naphta ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Da die Oelbestimmung im von Wasser und Schmutz befreiten Paraffin geschehen wird ist, so muss die erhaltene Zahl auf die ursprüngliche Probe umgerechnet werden.

ε) Zur Paraffinbestimmung hat sich von allen vorgeschlagenen Methoden am besten zur Betriebscontrole diejenige von Zaloziecki[1]) bewährt, welche desshalb auch in den Laboratorien der sächsisch-thüringischen Mineralöl- und Paraffinfabriken fast allgemein gebräuchlich ist. Das Princip der Methode besteht darin, dass durch Amylalkohol, dem eine unbegrenzte Löslichkeit für flüssige Kohlenwasserstoffe, dagegen nur eine geringe für Paraffin zukommt, die beigemengten Oele ausgezogen werden und dass durch hierauffolgenden Zusatz von Aethylalkohol von 75° Tr. die kleinen Mengen mitgelösten Paraffins ausgefällt werden.

10—20 g (resp. 10—20 ccm) Probe werden mit der fünffachen Menge Amylalkohol und darauf mit demselben Quantum Aethylalkohol von 75° Tr. versetzt, worauf man während einiger Stunden (je länger, desto besser) an einem kalten Orte, der womöglich die Temperatur von 4° nicht überschreitet, stehen lässt. Darauf filtrirt man durch ein trockenes und kaltes Filter und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit einer gekühlten Mischung von 2 Th. Amyl- und 1 Th. 70grädigem Aethylalkohol nach. Den an der Luft abgetrockneten Niederschlag bringt man in einen Extractionsapparat, dessen gewogenes Kölbchen Aether oder Benzin enthält. Der Niederschlag mit dem zusammengefalteten Filter wird in eine auf beiden Seiten offene Röhre eingeführt, welche ihrerseits in eine weitere, unten ausgezogene und mit dem Kölbchen mittelst eines Korkes verbundene Röhre eingeschoben ist. Die Extraction ist bei dieser Anordnung, wo der auszulaugende Körper von allen Seiten von dem Dampfstrom umschlossen wird, in $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde beendigt, worauf man das Lösungsmittel im Trockenschrank verjagt und während ca. 2 Stunden bei 125° vollständig austrocknet.

4. **Hülfsstoffe des Betriebes.** a) Englische Schwefelsäure (vgl. ihre Prüfung S. 255) und Natron (Prüfung S. 410) für den Mischprocess (S. 1012). Beide sollen ganz frei von Natriumnitrat, die Natronlauge auch möglichst frei von Kochsalz sein. Die Schwefelsäure soll mindestens 95 Proc. H_2SO_4, das Aetznatron mindestens 72 Proc. Na_2O haben.

b) Stearin und Petroleum. Ersteres wird, wie schon S. 1002 erwähnt, stets in geringen Mengen von ca. 2 Proc. den gewöhnlichen und in bedeutenden Mengen den „Compositionskerzen“ zugesetzt. Letzteres soll dem Solaröl die ihm mangelnde Dünnflüssigkeit ertheilen. Man hat hauptsächlich darauf zu achten, dass der Schmelzpunkt des zugesetzten Stearins (zweckmässig 57—60°!) und das spec. Gewicht des zugesetzten Petroleums möglichst gleich ist demjenigen des Paraffins, resp. Solaröles.

c) Entfärbungspulver. Man verwendet bekanntlich entweder Beinschwarz oder Satzpulver der Blutlaugensalzfabriken alten Systemes (vgl.

[1]) Dingl. **267**, 274; Biedermann's „Techn.-chem. Jahrbuch“ **10**, 231.

S. 513). Man verlangt vom Entfärbungspulver einen Gehalt von nicht über 10 Proc. Feuchtigkeit und (im wasserfreien Zustande) von 15—20 Proc. Kohlenstoff. Die neuerdings in den Handel gebrachten Blutlaugensalzschwärzen mit bis zu 80 Proc. Kohlenstoff, aus welchen mittelst Salzsäure dier anorganischen Bestandtheile (Eisenoxyd, Kalisalze etc.) grösstentheils entfernt wurden, sind nach Engler[1]) wegen höheren Preises und langsameren Absetzens aus dem geschmolzenen Paraffin keineswegs dem alten, nicht weiter gereinigten Pulver unbedingt vorzuziehen.

Zur (selten vorgenommenen) Bestimmung der „Kohlensubstanz" genügt eine Veraschung der getrockneten Probe mit nachträglichem Befeuchten etc. mit Ammoniumcarbonat — oder (und häufiger) verfährt man derart, dass man 10 g Entfärbungspulver mit verdünnter Salzsäure erwärmt und auf ein mit einem zweiten Filter tarirtes Filter (S. 20) bringt, worauf man mit Wasser auswäscht, trocknet und wägt. — Oder man stellt eine directe Prüfung auf entfärbende Wirkung an: 100 g gelbes Paraffin werden in einer Porzellanschale geschmolzen. Man fügt hierauf 1—2 g bei 100—110° getrocknetes Satzpulver oder Beinschwarz hinzu, erwärmt 5 Minuten unter Umrühren weiter und filtrirt durch ein Papierfilter auf einem Heisswassertrichter. Das filtrirte Paraffin muss nach dem Erkalten rein weiss erscheinen (Engler, l. c. S. 246).

Zur Prüfung auf färbende Beimischungen übergiesst man 250 g des Entfärbungspulvers mit Photogen und lässt längere Zeit in schwacher Wärme und in verschlossener Flasche stehen. Das Photogen muss hierbei farblos bleiben. (Man muss sich zuvor davon überzeugt haben, dass das betr. Photogen nicht schon an und für sich beim Stehen in gelinder Wärme sich schwach färbt.)

5. Das **Handelsparaffin** soll nach Engler (l. c. S. 252) von vollständig weisser Farbe, gleichmässig durchscheinender Beschaffenheit, krystallinischer Structur und vollkommener Geruchlosigkeit sein, es soll sich trocken anfühlen und einen hellen Klang beim Anschlagen geben.

Die Bestimmung seines Schmelzpunktes (richtiger Erstarrungspunktes)[2]) erfolgt nach der Methode des „Vereines für Mineralölindustrie zu Halle a. S.". „Ein kleines, mit Wasser gefülltes Becherglas von ungefähr 7 cm Höhe und 4 cm Durchmesser wird bis ungefähr 70° C. erwärmt und auf das erwärmte Wasser ein kleines Stückchen des zu untersuchenden Paraffins geworfen, so gross, dass es nach dem Zusammenschmelzen ein rundes Auge von etwa 6 mm Durchmesser bildet. Sobald dies flüssig, wird in das Wasser ein Celsius'ches Thermometer von der

[1]) Post, „Chem.-techn. Analyse", 2. Aufl., 1. Bd., 2. Lfg., S. 245.

[2]) Die deutsche und die englische Methode der Schmelzpunktsbestimmung des Paraffins geben verschiedene Resultate für dieselbe Probe Paraffin.

durch den Verein für Mineralölindustrie festgestellten Einrichtung[1]) so tief eingetaucht, dass das längliche Quecksilbergefäss des Thermometers ganz vom Wasser bedeckt wird. In dem Augenblicke, wo sich auf dem Paraffinauge ein Häutchen bildet, wird der Schmelz-, resp. Erstarrungspunkt an der Scala des Thermometers abgelesen. Während dieser Operation muss das Becherglas durch eine Umgebung von Glastafeln sorgfältig vor Zugluft geschützt werden, auch darf der Hauch des Mundes beim Beobachten der Scala das Paraffinauge nicht treffen."

6. Die **Handelsöle** (vgl. ihre auf S. 1012 gegebene Classification) werden nach denselben Principien wie die Rohöle des Betriebes (S. 1018) geprüft. Man prüft speciell noch auf neutrale Reaction mit neutralem Lackmuspapier (S. 146), auf Kreosot (Ausschütteln mit Wasser und Zusatz von Eisenchloridlösung zum Filtrate. Dunkle Färbung!) und auf Brandharze (Schütteln mit conc. Schwefelsäure. Dunkle Färbung des Oeles!).

[1]) Derartige Thermometer (von 20 bis 100°) sind von Ferd. Dehne in Halle a. S. zu beziehen.

Schmier- und Dichtungsmittel.

A. Schmiermittel.

Von

Prof. Rudolf Benedikt.

Die erste Anforderung, welche an ein Schmiermittel gestellt wird, ist, dass es zwischen den Flächen, deren Reibung es verringern soll, nicht herausgepresst wird. Demnach richtet sich die Wahl des Schmiermaterials in Hinsicht auf seine Consistenz nach dem Druck, der an den zu schmierenden Stellen herrscht.

Nur bei sehr schweren Maschinen werden auch feste Schmiermittel, wie Graphit, Talk und weiche Metalllegirungen benützt, am allgemeinsten ist aber die Anwendung von flüssigen Schmiermitteln, als welche fette Oele, Mineralöle oder Mischungen von beiden dienen. Man versetzt dieselben zur Erhöhung ihrer Zähflüssigkeit häufig mit Natron- oder Kaliseifen oder stellt ähnliche Mischungen durch Kochen von fettem Oel mit einer zur vollständigen Verseifung unzureichenden Menge Lauge her. Für manche Maschinenbestandtheile werden auch direct weiche Seifen als Schmiermittel benützt.

Wenn einerseits eine gewisse Consistenz des Schmiermittels verlangt wird, so soll es andererseits in dieser Richtung möglichst wenig über das gerade nothwendige Maass hinausgehen, indem es sonst der Bewegung einen unnöthig grossen Widerstand entgegensetzt und sich auch stärker erwärmt als das dünnere Oel.

In Folge dessen muss die Eignung eines Schmiermittels für jede Art von Maschinen besonders erprobt werden, und zwar ziemlich genau unter jenen Bedingungen, unter denen es zur Anwendung kommen soll, wobei vornehmlich auf die Pressung, die Geschwindigkeit der Bewegung, den Umfang der Achsen u. s. w. und auf die Temperatur (z. B. für Dampfcylinder) Rücksicht zu nehmen wäre. In der That haben z. B. viele Eisenbahnverwaltungen Apparate aufgestellt, in welchen die Schmiermittel für

die Waggonachsen unter den der Praxis entsprechenden Bedingungen geprüft werden, wobei man entweder den Reibungscoëfficienten oder die Temperaturerhöhung misst. Im Laboratorium lassen sich solche Versuche nicht ausführen, sie können aber nach Boverton Redwood (Journ. Soc. Chem. Ind. V. 121) insofern durch die Bestimmung des Viscositätsgrades der Oele ersetzt werden, als man mit ziemlicher Bestimmtheit behaupten kann, dass ein Oel, welches für einen bestimmten Zweck gute Resultate gegeben hat, durch ein anderes Oel von gleicher Viscosität mit gleich gutem Erfolge ersetzt werden kann.

Ein gutes Schmieröl muss ausser dem richtigen Grad von Viscosität jedoch auch noch einige andere Eigenschaften besitzen, indem es nämlich keine schädliche Wirkung auf Metalle ausüben und an der Luft nicht verharzen darf. Ferner muss sein Entflammungspunkt genügend hoch liegen, so dass es bei der Maximaltemperatur, welcher es bei seiner Verwendung ausgesetzt sein kann, weder entzündliche Dämpfe abgiebt, noch durch Verdunstung merklich an Gewicht verliert.

Bestimmung des Viscositätsgrades. Je zähflüssiger ein Oel ist, desto längere Zeit braucht ein gegebenes Quantum, um aus einer engen Oeffnung auszufliessen. Von diesem Principe ist für die Construction der meisten Viscosimeter Gebrauch gemacht worden, doch giebt es auch Apparate, in welchen die Zeit gemessen wird, welche eine Luftblase von bestimmter Grösse braucht, um durch das in einem schwach geneigten Rohre befindliche Oel aufzusteigen[1]).

Zur Vergleichung der Viscosität zweier Oele sind die Apparate von Mason, Lamansky, Fischer, Engler, Lepenau[2]) und Anderen gut geeignet; einer der besten ist der von C. Engler[3]) construirte.

Die bei Anwendung von Apparaten verschiedener Construction oder auch von derselben Construction, aber von verschiedenen Dimensionen der einzelnen Theile gefundenen Viscositätsgrade differiren sehr von einander, auch hat die Temperatur, bei welcher gemessen wird, einen sehr grossen Einfluss. Engler giebt daher genaue Vorschriften für die sämmtlichen Dimensionen seines Apparates und die Versuchsbedingungen.

Das Gefäss zur Aufnahme des zu prüfenden Oeles besteht in einer flachen, mittelst Deckel A' zu verschliessenden Kapsel A aus Messingblech, deren Formen und Dimensionen auf beigezeichneter Skizze (Fig. 106) angegeben sind. An den conisch verlaufenden Boden schliesst sich das 20 mm lange, in einer Weite von möglichst genau 3 mm durchbohrte Aus-

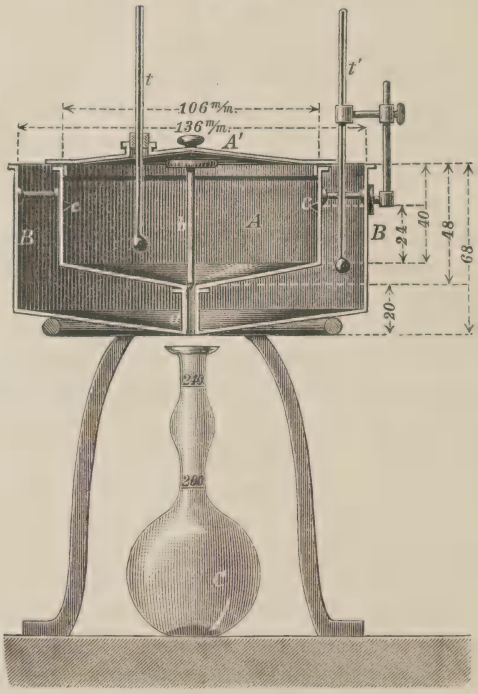
[1]) So z. B. Stahl, Chem. Z. **10**, 149.

[2]) Fischer, Dingl. **236**, 487. — Lamansky, ibid. **248**, 29. — Lepenau, Z. anal. Ch. **24**, 465.

[3]) Chem. Z. **9**, 189.

flussröhrchen *a* an, welches für genaue Normalbestimmungen aus Platin, für gewöhnliche Zwecke jedoch aus Messing angefertigt ist. Dasselbe kann vermittelst des unten schwach conisch zugespitzten Ventilstiftes *b* verschlossen und geöffnet werden. Vier Niveaumarken *c c* sind in gleicher Höhe über dem Boden des Behälters angebracht und dienen gleichzeitig zum Abmessen der Probe und zur Beurtheilung richtiger horizontaler Aufstellung der Kapsel. Bis zu den Niveaumarken muss der Apparat 240 ccm

Fig. 106.



fassen, was bei schwach ausgebauchter Form des Bodens unter Festhaltung der gegebenen Dimensionen der Fall ist. Das Thermometer *t* dient zur Abmessung der Temperatur des Versuchsöles. Die Kapsel *A* ist von einem oben offenen Mantel *B B* aus Messingblech umgeben, welcher zur Aufnahme eines Mineralöles behufs Erhitzung des Inhaltes von *A* bis auf Temperaturen von 100—150° dient. Damit die Oele sich während des Auslaufens nicht zu sehr abkühlen, muss dieser Mantel das ganze Auslaufsrohr *a* umhüllen; *t'* ist das Thermometer für die im Mantel befindliche Flüssigkeit. Der Dreifuss dient als Träger des Ganzen. Endlich ist unmittelbar unter dem Auslaufröhrchen ein Messkolben *C* aufgestellt; derselbe

zeigt an seinem Halse zwei Marken, die eine bei 200 ccm, die andere bei 240 ccm, und damit der Hals und somit der Auslaufsstrahl nicht zu lang werde, was die Genauigkeit des Versuches beeinträchtigen würde, ist eine Ausbauchung angeblasen. Die Versuche werden, wenn es sich nicht speciell um den Vergleich der Oele bei höheren Temperaturen handelt, immer bei genau 20° C. ausgeführt.

Aichung des Apparates. Man bestimmt die Zeit in Secunden, welche 200 ccm Wasser von 20° gebrauchen, um aus der bis zu den Niveauspitzen gefüllten Kapsel auszulaufen. Zu diesem Zwecke wird die Kapsel nacheinander mit etwas Aether, dann mit Weingeist, zuletzt mit Wasser ausgespült, dabei die Ausflussröhre mittelst einer Federfahne und eines kleinen Papierpfropfens gereinigt und der Ventilstift eingesetzt. Man misst alsdann in dem Messkolben genau 240 ccm Wasser ab, giesst es in die Kapsel, welche dadurch genau bis zu den Niveaumarken angefüllt sein muss, und bringt die Temperatur des Wassers auf 20°. Dies geschieht dadurch, dass man das in dem äusseren Behälter *B B* befindliche Wasser oder schwere Mineralöl so lange auf der gleichen Temperatur erhält, bis das innere Thermometer genau 20° zeigt und das äussere nur unmerklich davon differirt. Den Messkolben lässt man mittlerweile mindestens eine Minute lang austropfen, stellt ihn dann unter die Ausflussöffnung, zieht den Ventilstift aus und beobachtet auf einer Secundenuhr, besser mittelst eines Chronoskopes, die Zeit in Secunden, welche verläuft, bis sich der Messkolben zur Marke 200 ccm angefüllt hat. Vor Ablaufenlassen der Flüssigkeit hat man darauf zu achten, dass letztere sich völlig in Ruhe befinde, insbesondere darf sie von vorhergehendem Rühren nicht mehr in rotirender Bewegung sein. Ist der Apparat richtig gebaut, so beträgt die Auslaufszeit 50—55 Secunden. Die genaue Zahl ist jedoch als Mittel von mindestens drei Bestimmungen, die nicht mehr als 0,5 Secunden von einander abweichen, zu ermitteln und diese dann = 1 zu setzen. Ganz genaue Bestimmungen müssen in einem Raume, dessen Temperatur nahezu 20° ist, ausgeführt werden.

Prüfung der Oele. Dabei ist auf's Sorgfältigste darauf zu achten, dass die Feuchtigkeit aus der inneren Kapsel entfernt ist, was durch Austrocknen und aufeinanderfolgendes Ausspülen mit Alkohol, Aether und Petroleum geschieht. Man spült dann den Apparat noch mit dem zu prüfenden Oele aus, füllt ihn bis zu den Niveaumarken damit an (nur dünne Oele lassen sich wie Wasser mittelst des Messkolbens einmessen) und bringt die Temperatur durch Erhitzen des Mineralölbades auf die gewünschte Höhe, auf welcher man es vor dem Auslaufenlassen mindestens drei Minuten lang erhält. Die Bestimmung der Auslaufszeit geschieht dann genau wie bei der Aichung des Apparates.

Hat man kein grösseres Viscosimeter zur Verfügung, so kann man sich auch mit Vortheil des Reischauer'schen Viscosimeters bedienen, welches Edmund Schmid[1]) für die Untersuchung von Schmierölen etwas abgeändert hat.

Dieser Apparat besteht aus einem Gefässe *A* von ca. 40—50 ccm Inhalt, in welches eine Glasröhre *B* hineinragt, welche bei *C* mit *A* verschmolzen ist und mit dem eingeriebenen Stöpsel *D* verschlossen werden kann. *E* ist die Ausflussröhre. Die Entfernung von *F* bis *G* beträgt 10 cm. Das Gefäss wird dadurch, dass man den Stöpsel wegnimmt, *D* in Oel eintaucht und bei *G* saugt, mit der zu prüfenden Substanz gefüllt, der Stöpsel wieder aufgesetzt und das Ganze nun in ein Gefäss, das im Boden ein mit einem durchbohrten Gummipfropf verschliessbares Loch hat, so eingesetzt, das nur *E* unten herausragt. Letzteres Gefäss wird mit Wasser gefüllt, welches man auf einer Temperatur von 20° erhält.

Fig. 107.

Schmid bezieht die Viscosität der Schmieröle nicht auf Wasser, sondern auf Rüböl. Der Apparat wird auf die oben beschriebene Art erst mit reinem Rüböl gefüllt, mit dem Stöpsel verschlossen und einige Zeit im Wasser stehen gelassen, damit es dessen Temperatur annehme. Dann wird der Stöpsel weggenommen und nachdem bei *F* die erste Luftblase aufgestiegen ist, ein genau 25 ccm haltendes Kölbchen untergeschoben und die Zeit bis zur Füllung desselben beobachtet. Diese Zeit wird gleich 100 gesetzt.

Die specifische Viscosität oder der Viscositätsgrad eines Oeles ist die Zahl, welche man erhält, wenn man die Auslaufszeit des Oeles durch die des Wassers dividirt.

In der Praxis bezieht man die Viscosität häufig auf Rüböl, indem man dessen Ausflusszeit bei 20° gleich 100 setzt. Ist dieselbe z. B. 396″, die eines Mineralöles bei 50° C. 130″, so ist die Viscosität des letzteren

$$\frac{130 \cdot 100}{396} = 32{,}8.$$

Der Viscositätsgrad eines Oeles nimmt mit steigender Temperatur rasch ab, auch kann sich das Verhältniss der Viscosität zweier Oele bei steigender Temperatur ändern, in manchen Fällen sogar umkehren. Desshalb sollte die Bestimmung des Viscositätgrades möglichst bei jener Temperatur vorgenommen werden, bei welcher das Schmieröl zur Verwendung kommt. Maschinenschmieröle werden meist bei 50°, Cylinderöle bei 150°

[1]) Chem. Z. **9**, 1514.

geprüft. Für die Bestimmung des Viscositätsgrades bei höheren Temperaturen haben Engler und Künkler[1]), sowie Martens[2]) eigene Apparate construirt.

Die für sich allein oder in Mischungen am häufigsten als Schmiermittel verwendeten Oele lassen sich ihrer Viscosität nach in folgender Reihe anordnen, wobei das zähflüssigste zuerst steht:

Oxydirte Oele („lösliches Ricinusöl" etc.), russische Mineralöle, Olivenöl, Rüböl, amerikanisches Lubricatingöl.

Gehalt der Schmieröle an flüchtigen Oelen. Die fetten Oele geben beim Erwärmen auf Temperaturen, denen sie in ihrer Anwendung als Schmiermittel ausgesetzt sein können, nichts ab, wogegen die Mineralöle, je nach ihrer Abstammung und der mehr oder weniger sorgfältigen Fractionirung der Rohöle, geringere oder grössere Mengen flüchtiger Beimischungen enthalten. Verdunstet eine merkliche Menge Oel schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur, so ist dasselbe als feuergefährlich vom Gebrauche als Schmiermittel auszuschliessen.

Man erhält ein Urtheil über die Anwesenheit von flüchtigen Bestandtheilen durch die Bestimmung des Verlustes beim Erhitzen und des Ent flammungspunktes.

Zur Bestimmung des Verlustes beim Erhitzen bringt man eine gewogene Menge der Probe in eine Schale, setzt sie im Luftbade durch 24 Stunden jener Temperatur aus, bei welcher das Oel verwendet werden soll und wägt nach dem Erkalten zurück.

Der Entflammungspunkt wird meist in rohester Weise in der Art ermittelt, dass man etwas Oel in eine Porzellanschale giesst, ein Thermometer einsenkt und mit einem kleinen Flämmchen heizt, bis die aus dem Oele aufsteigenden Gase durch eine genäherte Flamme entzündet werden, wobei das Oel jedoch nicht weiter brennt.

Will man den Petroleumprüfer von Abel zur Bestimmung des Entflammungspunktes verwenden, wodurch man weit verlässlichere Resultate erhält, so entfernt man das Wasserbad, füllt den sonst als Luftbad dienenden Zwischenraum mit geschmolzenem Paraffin und erhitzt auf dem Sandbade.

Nach Allen soll der Entflammungspunkt von Cylinderölen gewiss nicht unter 200°, der Siedepunkt nicht unter 260° C. liegen. Nach seinen Angaben liegen die Entflammungspunkte von schottischem Schieferöl zwischen 130—180°, von dunkleren Oelen und halbfesten Schmieren bei 180—230°, von hellen amerikanischen Lubricatingölen (aus Petroleum) bei 166—230°, von dunklen bei 180—204° C.

---

[1]) Dingl. **276**, 42.

[2]) Mitth. königl.-techn. Vers.-Anst. Berlin, Ergänzungsheft V, 6.

Verhalten der Oele an der Luft. Trocknende Oele sind von dem Gebrauche als Schmieröle ausgeschlossen, da sie sich rasch oxydiren und dick werden. Die Methoden, welche zur Unterscheidung von trocknenden und nichttrocknenden Oelen angewandt werden (s. Bd. II S. 452 f.), finden bei der Untersuchung von Schmierölen wenig Anwendung, da dieselben häufig Mischungen von fetten und Mineralölen sind und somit die Jodzahl, die Temperaturerhöhung mit Schwefelsäure, etc. keinen directen Aufschluss geben. Dagegen kann man zwei oder mehrere, mit einander zu vergleichende Proben auf flachen Uhrgläsern einige Zeit im Luftbade auf 100 bis 120° C. erwärmen und die Veränderungen in der Consistenz beobachten.

Nasmith und Albrecht lassen gleiche Quantitäten der Oele zu gleicher Zeit in schwach geneigte Rinnen tropfen und beobachten, welches Oel am längsten seine Bewegung nach abwärts fortsetzt. Die schlechten Oele bleiben nach einigen Tagen zurück, werden dickflüssig oder gerinnen.

O. Bach[1]) prüft die Schmieröle nach einer von Fox zuerst angewendeten Methoden direct auf ihr Verhalten gegen Sauerstoff, indem er eine gewogene Oelmenge (3—5 ccm) in einem mit Sauerstoff gefüllten und dann zugeschmolzenen Rohr von 100—125 ccm Inhalt 10 Stunden auf 110° erhitzt. Die Menge des verschluckten Sauerstoffs wird durch Aufbrechen der Röhrenspitze unter einem gemessenen Wasservolum und Zurückmessen des Wassers bestimmt.

Ueber die Trockenfähigkeit der fetten Oele giebt die Jodzahl den besten Aufschluss.

Säuregehalt. Mineralöle dürfen auch nicht Spuren von der Raffination zurückgebliebener Schwefelsäure enthalten. Zu deren Nachweis schüttelt man 100 ccm Oel mit ebenso viel warmem Wasser unter Zusatz von Methylorange. Die wässrige Schicht darf sich nicht röthen.

Fette Schmieröle sind um so besser, je weniger freie Fettsäuren sie enthalten, da sie bei grösserem Fettsäuregehalt die Maschinenbestandtheile stark angreifen. Die Bestimmung des Säuregehaltes erfolgt nach Bd. II S. 460 durch Titration mit Lauge. Die zulässige Grenze wird für Rüböle meist zu 6 Säuregraden (1 Säuregrad = 1 ccm Normallauge für 100 ccm Oel) angenommen, für Olivenöl können noch 12 bis 15 Grade geduldet werden.

Hochgespannter Dampf befördert die Zerlegung der fetten Oele in freie Fettsäuren und Glycerin, so dass dieselben für Dampfcylinder schlecht geeignet sind. Doch wächst ihre Beständigkeit, wenn sie mit Mineralöl vermischt sind. Amerikanische Mineralöle allein sind für diesen Zweck nicht dickflüssig genug.

---

[1]) Chem. Z. **1889**, 905.

Zur Herstellung solcher Mischungen würde sich Ricinusöl seiner grossen Viscosität halber am besten eignen, gerade dieses Oel ist aber nahezu das einzige unter allen Fetten, welches sich in Mineralölen nicht auflösen lässt. Man kann die Mischung aber durch Zusatz eines anderen fetten Oeles bewirken. Als Ersatz für Ricinusöl fabricirt man gegenwärtig in England die „Blown oils“ oder „oxydirten Oele“, die auch unter dem Namen „Auflösbares Ricinusöl“ in den Handel kommen. Man erhält sie durch Einblasen von Luft in warmes Rüböl, Cottonöl etc. Sie haben das spec. Gew. und die Viscosität des Ricinusöles, sind aber mit Mineralölen leicht mischbar. Auch unterscheiden sie sich vom Ricinusöl durch ihre Unlöslichkeit in Alkohol.

Der Gehalt eines Schmieröles an oxydirten Oelen kann mit Hülfe der Acetylzahl leicht entdeckt werden.

Harzgehalt der Mineralöle. Die Raffination von Mineralschmierölen ist sehr häufig keine vollständige, indem die Schmierfähigkeit und Viscosität bei vollständiger Entfernung der Schleim- und Asphaltstoffe meist bedeutend abnehmen. Andererseits verharzen mangelhaft gereinigte Oele leichter. Um einen vergleichsweisen Anhaltspunkt über die Quantität dieser Stoffe, sowie von Brandharzen zu bekommen, bestimmt man den Harzgehalt in folgender Weise:

In einen graduirten, bis 50 ccm getheilten Cylinder bringt man 10 ccm englische Schwefelsäure, sodann 20 ccm Petroleumbenzin und 20 ccm der Probe, schüttelt gut durch, lässt absitzen und liest die Volumzunahme der Schwefelsäureschicht ab. Dieselbe beträgt bei guten Oelen meist 1,2 bis 2,4 ccm, d. i. 6 bis 12 Proc. vom Volumen des Oeles und soll nicht über 4 ccm steigen.

Chemische Untersuchung der Schmieröle. Die weitere chemische Untersuchung der Schmieröle erstreckt sich auf die Bestimmung des Gehaltes an fetten Oelen, Mineralölen, Harzölen und Theerölen, Seifen etc. nach den Bd. II S. 461—464 ff. beschriebenen Methoden.

B. Dichtungsmittel.

Von

Dr. Böckmann.

Wir haben hier hauptsächlich Kautschuk, Asbest und Harze (als Rohstoffe der dichtmachenden Lacke) zu besprechen und anhangsweise bei ersterem einige kautschukähnliche resp. Kautschuk ersetzende Stoffe (Ebonit, Guttapercha, Vulkanfiber, Linoleum, Kamptulikon) zu erwähnen.

I. Kautschuk.

A. Seine Gewinnung[1]).

Es existiren zahlreiche Kautschuksorten im Handel, deren Verschiedenheiten durch die Abstammung (man zählt über 60 Kautschuk liefernde Bäume) und die Art der Bereitungsweise bedingt werden. Die für die Kautschukgewinnung wichtigste Klasse sind die Euphorbiaceen, und darunter wieder die wichtigste Species die Heveen, vor Allem die Hevea brasiliensis, ein Baum von 20 bis 25 m Höhe und 1 m Durchmesser, aus welchem in der brasilianischen Provinz Para in den feuchten waldreichen Niederungen des ungeheuren Amazonenstromgebietes der Parakautschuk gewonnen wird[2]). Man macht zu diesem Zwecke mittelst nur die Rinde durchdringender Axthiebe 4—8 Einschnitte in den Stamm und sammelt den hervorquellenden Milchsaft[3]) in mittelst Lehm angeklebten Thongefässen. Aus letzteren kommt er in ein grösseres Bodengefäss, in welches man mit Thon bestrichene Holzspaten eintaucht. Die an den Spaten möglichst

[1]) Vergl. hierüber: v. Höhnel, Dingl. **1887**, **263**, 236; Prinzhorn, Z. angew. Ch. **1891**, 190.

[2]) Die Kautschukgewinnung findet dort in den regenlosen Monaten (etwa Mitte Juni bis einschliesslich Januar) statt.

[3]) Der Kautschukmilchsaft der Hevea hat ein specifisches Gewicht von 1,01 und enthält bis etwa 30 Proc. Kautschuk. (Analysen von Kautschukmilch siehe im 3. Bd. dieses Werkes.) Ihre Aehnlichkeit mit thierischer Milch zeigt sich auch darin, dass der Kautschuk im Milchsafte sich genau so in Kügelchen vertheilt findet, wie die Butter in Kuhmilch und dass man ihn auch ebenso durch 1—2tägiges Stehenlassen der Kautschukmilch als obenauf sich abscheidende Rahmschicht gewinnen kann.

gleichmässig vertheilte Kautschukmilch wird nun über stark rauchendem Feuer durch fortwährendes Hin- und Herdrehen der Spaten getrocknet, worauf man diese sehr vorsichtig auszuführende Manipulation nach erneutem Eintauchen der Spaten in das Gefäss so lange wiederholt, bis man Kuchen von 10—20 cm Dicke erzeugt hat. Um den Holzspaten aus diesem Gummikuchen zu entfernen, schneidet man denselben an der Seite auf.

Gemäss dieser Herstellungsweise besteht der Feinpara aus lauter meist unter 0,5 mm dicken Schichten, welche weiss bis dunkelgrau sind und durch scharfe, schwarze Linien, die vom Räuchern herrühren, getrennt erscheinen. Je feiner und gleichmässiger diese Schichten sind, was man an Querschnitten leicht beurtheilen kann, desto werthvoller ist das Muster. Eingeschlossene Luftblasen (Hohlräume) sind Zeichen minderer Güte. Sobald aber einzelne 1 bis 2 cm dicke, aus weissem, blasenreichem Gummi bestehende Schichten vorkommen, welche aus coagulirten, dick aufgetragenen Massen bestehen, hat man es mit sogen. Secundapara („Enterfine“) zu thun. Die in den Gefässen zurückbleibende Milch, die durch Thon verunreinigt ist, ebenso die an den Bäumen eingetrocknete Milch wird nun schliesslich zusammengeballt und bildet eine dritte Sorte des Parakautschuks, nämlich die sogenannten „Negerköpfe“ (Negroheads, portugiesisch: Sernambi). Man erhält etwa 60 Proc. Feinpara, 10 Proc. Enterfine und 30 Proc. Negroheads.

Im Jahre 1890 betrug der Export an Kautschuk von der Provinz Para $16\frac{1}{2}$ Millionen Kilo im Werthe von über 100 Millionen Mark.

Nach der Hevea ist der wichtigste amerikanische Kautschukbaum die Castilloa elastica, welche in Centralamerika und Peru hauptsächlich vorkommt. Die Kautschukgewinnung aus diesem Baume ist ein richtiges Raubsystem, bei welchem der ganze Baum gefällt wird. Auch gewinnt man den Kautschuk aus dem Safte nicht durch Eintrocknen, wie bei der Hevea, sondern man bringt die Milch in Gruben durch Zusatz von Seife zum Gerinnen, wobei das Wasser einfach in den Boden sickert und der Kautschuk in grossen, unregelmässigen, natürlich sehr verunreinigten Stücken zurückbleibt. Oder man versetzt die Milch mit der dreifachen Menge Wasser und lässt sie 24 Stunden stehen, wobei sich der Kautschuk rahmartig an der Oberfläche sammelt. Man zieht alsdann das Wasser ab, giesst auf's Neue frisches Wasser hinzu und wiederholt diese Operation einige Male. Den auf diese Weise erhaltenen Gummi befreit man durch Auspressen von dem mechanisch eingeschlossenen Wasser, schneidet ihn in Streifen und lässt ihn trocknen.

Nach Brasilien kommt an Wichtigkeit als kautschuklieferndes Land Afrika. Der Kautschuk von Madagaskar gehört zu den besten im Handel sich findenden Sorten. Er wird aus der Vahea gummifera, einer buschförmigen Pflanze, gewonnen, indem man die Milch durch Salz oder Säuren zum Gerinnen bringt.

An der Westküste Afrikas ist die kautschukliefernde Pflanze die Landolphia, eine oft bis 100 m lang werdende und dabei 1 m über dem Boden etwa 10 cm im Durchmesser haltende Schlingpflanze. Der Sammler klettert an diesem Baume in die Höhe und sucht ihn so hoch oben wie möglich abzuhauen. Den auf den Boden gefallenen Stamm legt er nun auf kreuzweis gestellte Stäbe etwa 10 cm vom Boden, dreht sich aus Blättern Düten, setzt diese in den Boden zwischen den Stützen und schneidet nun mit seinem Messer gleich oberhalb dieser Sammelgefässe in den Zweig und zwar nicht nur durch die Rinde, sondern tief in das Holz hinein. Die in diesen primitiven Behältern gesammelte Milch wird in grossen Kesseln durch langsames Ansieden verdickt. Man taucht dann in diese eingedickte Milch einen Holzspatel, etwas Moos oder Gras ein, zieht so etwas Kautschuk aus dem Kessel heraus, ballt dies zusammen und widerholt das Eintauchen, bis man eine Kugel von genügender Grösse erhalten hat. So kam früher (wo der Neger nach Stückzahl bezahlt wurde) der afrikanische Rohkautschuk in Form kleiner Bälle in den Handel. Jetzt, wo man auch in Afrika den Kautschuk nach Gewicht kauft, setzt der Neger Salz zur siedenden Milch, wodurch er sie eher zum Gerinnen bringt, und formt möglichst grosse, noch viel Wasser enthaltende Bälle.

Abgesehen von dieser jedenfalls auch unreellen Manipulation, die sich Wasser für Kautschuk zahlen lässt, findet man den Rohkautschuk häufig absichtlich mit Baumrinde, Sand, Thon u. dgl. verfälscht. Die Absicht der Fälschung ist hierbei zuweilen schwer zu constatiren, da diese Bestandtheile ja auch in die geringwerthigeren Sorten auf unabsichtliche Weise in ähnlichen Mengen gerathen können.

Die wichtigsten afrikanischen Kautschuksorten sind: Mozambicgummi von der Ostküste Afrikas, Leone Niggers, Niger Niggers, Loando Niggers, Thimbles, Kongobälle. Die geringsten Sorten afrikanischen Gummis sind die Flakes, ein Kautschuk, welcher fast zur Hälfte aus Harz besteht. (Siehe weiter unten „Prüfung des Rohkautschuks“.)

Technisch weniger wichtig ist der aus Ostasien (Java, Borneo, Hinterindien) in den Handel gelangende Kautschuk.

B. Die Reinigung und Verarbeitung des Rohkautschuks[1]) und der Vulkanisirungs-Process[2]).

Der Rohkautschuk hat ein specifisches Gewicht von 0,92 bis 0,96 und eine (je nach der Gewinnungsart) schmutzigweisse, hellbraune, dunkelbraune

[1]) Vergl. Heinzerling, „Kautschuk und Guttapercha“ (Braunschweig, Vieweg u. Sohn); Simon und Friderici, „Materialienkunde“ (Lahr, Schauenburg) Abschnitt „Gummi“ S. 128.

[2]) Vergl. aus der neueren Literatur: Donath, „Zur Werthbestimmung vulkanisirter Kautschukfabrikate“ (Z. chem. Ind. — jetzige Z. angew. Ch. — **1887**, 77);

bis schwarze Farbe. An dem eigenthümlichen Geruch soll nach Simon und Friderici (l. c. S. 129) die Qualität erkennbar sein, und es soll der Paragummi speckartig riechen.

Allgemein bekannt und verwerthet ist die Eigenschaft des rohen Gummis, an der unberührten Schnittfläche so zu kleben, dass die vereinigten Stücke wieder ein Ganzes bilden. (Weitere Eigenschaften des Kautschuks siehe unter C.)

Zur Reinigung des Rohgummis von den bei seiner Gewinnung unabsichtlich oder absichtlich hineingerathenen Verunreinigungen (wie Rindentheile, Sand, Thon etc.) wird er zunächst in kleine Stücke zerschnitten, welche man in heissem Wasser aufquellen lässt. Hierauf folgt Auflockern und Auswaschen zwischen Walzen mit ungleicher Umdrehungsgeschwindigkeit und Auswalzen in dünne Bänder. Der gereinigte Gummi, welcher nach diesen Proceduren bedeutend an Gewicht verloren hat, wird unter Anwendung besonderer Knetmaschinen oder erwärmter Walzen zu compacten Stücken vereinigt, aus denen nach Zerschneiden in dünne Plättchen solche Gegenstände gefertigt werden, zu welchen nur reiner Gummi verwendet werden darf.

Der reine (nicht vulkanisirte) Kautschuk hat die Eigenschaften des Rohkautschuks, ist zwischen etwa 0° und 50° sehr elastisch, wird in der Kälte hart, in der Wärme weich, bei 120° klebrig, schmilzt bei 180° und bleibt dann jahrelang weich.

Die mittlere Zusammensetzung des reinen Kautschuks ist:

Kohlenstoff	87,5 Proc.
Wasserstoff	12,5 -

und entspricht dies der Formel $C_{10}H_{16}$.

Er ist löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Chloroform, Benzol und Benzin, sowie in Kautschen und Heven (d. h. den Kohlenwasserstoffen, die bei seiner eigenen trockenen Destillation sich bilden). Es ist dies jedoch keine vollkommene Lösung, sondern es quillt der grössere Theil des Kautschuks nur auf.

Geringe afrikanische Sorten, die einen grossen Harzgehalt haben, sind schon bei gewöhnlicher Temperatur klebrig. Zieht man solchen Kautschuk mit Alkohol aus, so lösen sich nach Prinzhorn[1]) zuweilen bis zu 40 Proc. Harzbestandtheile! Einen in Alkohol löslichen Bestandtheil enthalten

---

Heinzerling und Pahl, „Untersuchungen über die fördernden und schädigenden Einflüsse der üblichen Beimischungen zu Kautschuk und Guttapercha“ (Verh. d. Ver. f. Gewerbefl. **1891**, Octoberheft S. 351); Major J. Hausner's Abhandlung über „Kautschuk“ in Kick-Gintl's (Karmarsch-Heeren) techn. Wörterbuch Bd. 4, S. 703, und Thomson (Industries **9**, 339, siehe unten).

[1]) Z. angew. Ch. **1891**, 195.

übrigens sämmtliche Kautschuksorten, der bei den guten Sorten, z. B. Para, Mangabeira, Ceara u. s. w. nur 1 bis 2 Proc. beträgt.

Um dem Kautschuk die oben erwähnten unangenehmen Eigenschaften (Aneinanderkleben, Löslichkeit, Hartwerden in der Kälte und Weichwerden in der Wärme) zu nehmen, vulkanisirt man ihn, d. h. verbindet ihn chemisch (auf noch nicht näher aufgeklärte Weise) mit Schwefel[1]). Letzterer wird dem gereinigten Kautschuk im feinzertheilten Zustande durch Kneten beigemengt. Von dieser Masse werden grössere Blöcke geformt und zur späteren Bearbeitung aufbewahrt, oder es werden auch sogleich die daraus herzustellenden Gegenstände geformt.

Dünne Schläuche werden nach Simon und Friderici (l. c.) in der Weise hergestellt, dass die erwärmte Gummimasse durch eine runde Oeffnung mit darin befindlichem Dorne gepresst wird. Dickere Schläuche werden über Metallröhren aus schmalen Gummistreifen der Länge nach in mehreren Lagen geklebt. Sollen dieselben Hanf- oder Baumwollenzeug-Einlagen erhalten, so werden diese, welche vorher mit einer Gummilösung bestrichen sind, zwischen die einzelnen Lagen geklebt. Ebenso werden Drahtspiralen zwischen die Lagen der Gummistreifen gewickelt. Der so hergestellte Schlauch wird sodann mit Leinwandstreifen sehr fest umwickelt, um das Zusammenkleben der einzelnen Lagen zu befördern. Von dieser später wieder entfernten Umwicklung rührt das gewebeartige Aeussere mancher Schläuche her.

Calmon's rothe Universal-Druckschläuche[2]), welche seit kurzer Zeit in den Handel gebracht werden, bilden einen wesentlichen Fortschritt in der Fabrikation dieser wichtigen Gummiartikel. Während ein Gummischlauch mit Stoffeinlage bei 19 mm Lochweite und 4 mm Wandstärke einen Innendruck von nur höchstens 7 Atmosphären aushält, können Hanfschläuche bei 15 mm Wandstärke schon Drucke bis zu 12 Atmosphären aushalten. Hiervon ausgehend, ist Calmon auf den glücklichen Gedanken gekommen, statt der bisher üblichen gewickelten Stoffeinlagen umsponnene Stoffeinlagen anzuwenden. Zunächst wird um einen Hohldorn eine die Innenwand des anzufertigenden Schlauches darstellende Gummischicht gewickelt; alsdann wird der Dorn mit dieser Gummischicht durch eine Flechtmaschine geführt, d. h. von einem Hanfschlauch umflochten. Der umsponnene Schlauch erhält nun von aussen eine zweite Gummischicht und wird in üblicher Weise, auf dem Dorne sitzend, dem Vulkanisirungsprocess unterworfen. Nach Calmon widersteht ein so hergestellter Schlauch

[1]) Neuerdings ist auch die Ansicht ausgesprochen worden, dass beim Vulkanisiren mit Chlorschwefel nicht der Schwefel, sondern das Chlor das vulkanisirende Mittel sei (vergl. Thomson, Industries **9**, 339, Z. angew. Ch. **1891**, 96).

[2]) Oesterr. Chem. u. Techn. Z. **1892**, 1080. Calmon's Universal-Schläuche sind u. A. von E. Munk, Wien I, Rathhausstrasse 15, zu beziehen.

bei 19 mm Lochweite und nur 2,5 mm Wandstärke einem Druck von bis 37 Atmosphären. (Alle von genannter Firma gelieferten Calmon'schen Universalschläuche sind auf 10 Atm. Druck geprüft.)

Gummiplatten zum Verdichten und für Klappen werden durch Pressen oder Walzen hergestellt. Dicke Gummischnur erhält man durch Hindurchpressen der Gummimasse durch eine runde Oeffnung oder durch Zusammenrollen schmaler Gummistreifen geformt.

Die so geformten, mit Schwefel vermengten Gummistücke werden nun in den Formen selbst „gebrannt", d. h. in langen, eisernen Cylindern mit Dampf erhitzt, so dass der Schwefel schmilzt und sich zum geringeren Theile chemisch mit dem Kautschuk verbindet.

Diese Art der Vulkanisation ist die gebräuchlichste für technische Zwecke. Man kann aber bekanntlich auch das Vulkanisiren durch Eintauchen des Gummis in geschmolzenen Schwefel oder in Lösungen von Chlorschwefel bewerkstelligen. Letztere Methode wendet man dann an, wenn unbedingt niedere Temperatur beim Vulkanisiren erforderlich ist, um beispielsweise ein wasserdicht zu machendes Grundgewebe bezw. dessen Farben vor der Zerstörung durch Wärme zu schützen. Zu solchen Zwecken wendet Thomson[1]) eine Lösung von 5 bis 10 Th. Chlorschwefel in 100 Th. doppelschwefligsaurem Natron an.

Wie schon erwähnt, wissen wir über den Chemismus des Vulkanisirungsprocesses noch nichts Sicheres. Nach den Einen[2]) wird hierbei die Bildung einer wirklichen chemischen Verbindung angenommen oder doch als wahrscheinlich hingestellt, von den Anderen[3]) wird vulkanisirter Kautschuk gewissermaassen als eine Legirung zwischen der organischen Kautschuksubstanz und Schwefel angesehen, wobei letzterer durch Schwefelmetalle theilweise ersetzt werden kann. Auch über die Menge des zur Vulkanisirung unbedingt nöthigen Schwefels wissen wir nichts Bestimmtes. Nach Feichtinger[4]) enthält der vulkanisirte Kautschuk nicht mehr als 1—2 Proc. Schwefel chemisch gebunden, Heinzerling[5]) scheint viel mehr (6—7 Proc.) Schwefel als zur Vulkanisirung nöthig anzunehmen. Jedenfalls aber ist in allen mit Schwefel vulkanisirten Kautschuken eine ausserordentlich grosse Menge überschüssiger Schwefel vorhanden, da man im Durchschnitt die Menge des zum Vulkanisirungsprocess verwendeten Schwefels zu 10—24 Proc. annehmen kann.

Dieser freie Schwefel ist nun höchst wahrscheinlich die Hauptursache der unliebsamen Veränderungen (Hart- und Brüchigwerden), welche die

[1]) Industries **9**, 339, durch Z. angew. Ch. **1891**, 96.
[2]) Unger, Z. anal. Ch. **1885**, 173.
[3]) Donath, Z. chem. Ind. **1887**, **1**, 77.
[4]) Fehling's Handwörterb. d. Chemie, Bd. III, S. 958.
[5]) „Kautschuk u. Guttapercha". Braunschweig, Vieweg u. Sohn.

Kautschukgegenstände bei längerem Gebrauche, namentlich auch durch Einwirkung von Luft[1]) und Licht erleiden. Es ist nach Donath[2]) nicht unmöglich, dass der nach dem Vulkanisirungsprocess, welcher bei einer Temperatur von über 120° erfolgt, in amorphem Zustande vorhandene Schwefel vielleicht mit der Zeit in eine der krystallinischen Formen übergeht, wodurch jedenfalls eine nachtheilige Veränderung des Gefüges bedingt werden könnte.

Hempel[3]) empfiehlt bekanntlich, die Kautschukschläuche, Stopfen etc. zur Vermeidung des Brüchigwerdens in gut schliessenden grossen Glasbüchsen, in welchen sich ein offenes Gefäss mit Petroleum befindet, aufzuheben und regenerirt ferner alte, hart gewordene Kautschukgegenstände dadurch, dass er dieselben kurze Zeit in einem Gefässe Schwefelkohlenstoffdämpfen aussetzt und sie nachher wieder in die Glasbüchsen mit Erdöl bringt. Donath[4]) macht hart und rissig gewordene Schläuche und Stopfen durch Kochen mit verdünnter Kalilauge oder durch einige Tage währendes Einlegen in verdünnte Ammoniakflüssigkeit, welche gegen Kautschuk ein starkes Quellungsvermögen besitzt, wieder brauchbar.

Thomson[5]) und Lewis haben Experimente über die praktisch wichtige Frage angestellt, in welchem Grade Kautschuk von Metallen angegriffen wird. Das Resultat war für Kupfer am nachtheiligsten. Gewebe, welche Kupfersalze in irgend welcher Form enthalten und mit Kautschuk überzogen werden, zeigen nach einiger Zeit selbst bei geringen Mengen von Kupfersalzen diesen Einfluss. Metallisches Kupfer auf 100° erhitzt und auf Kautschuk gelegt, bringt ebenfalls eine ungünstige Wirkung hervor. — Platin, Palladium, Aluminium und Blei wirkten nur ganz wenig ein; Magnesium, Zink, Cadmium, Kobalt, Nickel, Eisen, Chrom, Zinn, Arsen, Antimon, Wismuth, Silber und Gold garnicht. — Von Metallsalzen sind nächst Kupfersalzen Silbernitrat, sowie einige seltenere Salze, und ausserdem Manganoxyd am ungünstigsten, während die salpetersauren Salze des Eisens, Natriums und Uraniums weniger nachtheilig einwirken.

Nach Heinzerling[6]) und Pahl wird Kautschuk (und Guttapercha) durch Zusatz von Bleioxyd widerstandsfähiger gegen Schwefelsäure, Natronlauge, Oele und Leuchtgas, vermindert aber die Isolirfähigkeit. 3 Proc. Magnesia erhöhen die Widerstandsfähigkeit gegen Natronlauge, Ammoniak und Rüböl. 3 Proc. Magnesia oder Kalk wirken fördernd auf die Vulkani-

[1]) Nach Wright (Poggend. Ann. **146**, 626) wirkt Ozon sehr energisch auf Kautschuk unter Bildung von die Kautschuksubstanz angreifender Schwefelsäure.

[2]) l. c. S. 130.

[3]) Ber. **1882**, 184.

[4]) l. c. S. 130.

[5]) Industries **9**, 339 nach Z. angew. Ch. **1891**, 96 und nach Chem. Z. **1892**, 287.

[6]) Verh. d. Ver. f. Gewerbefleiss **1891**, 391 nach Z. angew. Ch. **1892**, 62.

sation. 15 Proc. Paraffin vermindern die Widerstandsfähigkeit gegen Natronlauge, Ammoniak und Leuchtgas. Eintauchen fertiger Kautschukwaaren in heisses Paraffin ist nur zu empfehlen, wenn dieselben gegen den Einfluss der atmosphärischen Luft geschützt werden sollen. Glycerinzusatz vermindert die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse.

Für Herstellung wasserdichter Lederlacke und Lederschwärzen ist nach Gawalowski[1]) die in pharmaceutischen Zeitschriften jüngst mitgetheilte Beobachtung wichtig, dass Kautschuk in concentrirten Boraxlösungen gleich dem Schellack und zwar bis zu 8 Proc. löslich ist. Hierzu wird der Kautschuk in ganz dünne Streifen geschnitten und mit der kaltgesättigten Boraxlösung bis zur Lösung erwärmt.

C. Die Untersuchung des Kautschuks (und der Guttapercha).

1. Allgemeines[2]).

Man setzt dem Kautschuk vor der Vulkanisation vielfach Stoffe zu, die den Zweck haben, die Masse und das Gewicht zu vermehren. Hierher sind zu rechnen: Schwerspath, Kreide, Bleiweiss, Zinkweiss, Talgsteinpulver, auch ganz fein gemahlenes Holz und Kork. Neuerdings verfälscht man häufig den Kautschuk mit solchen Stoffen, die ein specifisches Gewicht von etwa 1 haben oder die bei dem Mischen mit Kautschuk und dem darauf folgenden Vulkanisiren ihr Volumen vergrössern (wie eingedicktes Leinöl, Paraffin, Fette, Harze). Der qualitative Nachweis dieser Stoffe ist auf S. 1048 näher besprochen; die quantitative Bestimmung ist kaum durchführbar.

Auch wird wohl nach Simon und Friderici (l. c.) dem neuen Gummi alter beigemengt[3]), nachdem dieser möglichst erweicht und zerkleint ist.

Solche mechanisch beigemengten Stoffe verschlechtern die Qualität bedeutend. Mineralische Zusätze in angemessenen Grenzen sind zwar nothwendig, wenn die betr. Gegenstände grosse Hitze aushalten sollen, dagegen sind sie für alle Objecte, welche auf Elasticität beansprucht werden, schädlich und beeinträchtigen die Haltbarkeit. (Ueber die zulässigen Grenzen der Aschenbestandtheile siehe S. 1044 unter „chemischer Prüfung“.)

[1]) Oesterr. Chem.- u. Techn.-Z. **1891**, 213.

[2]) Vergl. Simon und Friderici, „Materialienkunde“ (Lahr, Schauenburg) **1884**, 131 und Heinzerling in Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“ **1887**, 459.

[3]) Es sei hier darauf hingewiesen, dass neuerdings auch „künstlicher Kautschuk“, beispielsweise durch Einwirkung eines Gemisches von Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff auf Rapsöl, Leinsamenöl u. dgl. hergestellt wird. Die grosse Schwierigkeit der Aufgabe, in einem vorliegenden Producte eine Mischung von neuem, altem und künstlichem Kautschuk zu erkennen, ergiebt sich von selbst!

2. Die physikalische Prüfung.

Da wir leider bei dem heutigen Standpunkte der Chemie unser Unvermögen, durch die chemische Untersuchung besonders werthvolle Aufschlüsse über die Qualität und Zusammensetzung der einzelnen Kautschukwaaren zu erhalten, eingestehen müssen, so tritt desto mehr die praktische und physikalische Prüfung in ihr Recht. Wie die Dinge heute liegen, ist es am Gerathensten, sich bei der chemischen Prüfung im Wesentlichen auf Aschenbestimmungen und etwa noch auf Ermittelung der durch Alkohol löslichen Antheile, die eine Qualitätsverschlechterung des Kautschuks herbeiführen, wenn sie den Betrag sehr weniger Procente (1—2 Proc. bei den besseren Sorten, wie Para etc.) wesentlich überschreiten. Im Uebrigen kann man nur durch die längere praktische Prüfung des betr. Gegenstandes, wie Gas- oder Wasserschlauches, Pumpenklappe, Dichtungsringes für Dampfleitungen, Gummiringes für Puffer an Eisenbahnwaggons etc. etc. sich ein richtiges und zuverlässiges Bild von seiner Brauchbarkeit machen. Einige einfache physikalische Prüfungen, welche schon vor dem praktischen Gebrauche in vielen Fällen eine Vorstellung von der Qualität der betr. Waare geben, seien hier nach Simon und Friderici (l. c. S. 132) erwähnt.

a) Gummischläuche müssen elastisch sein und je nach der Verwendung einen grösseren oder geringeren, oft garantirten (siehe S. 1037) inneren Druck aushalten. Man prüft die Qualität, indem man aus den Schläuchen dünne Streifen gleichen Querschnitts, an denen keine Hanfeinlage sich befindet, schneidet und diese mit gleichen Gewichten belastet. Derjenige Gummi, welcher sich am längsten dehnt und nach dem Aufhören der Zugkraft die geringste bleibende Dehnung zeigt, kann als der beste bezeichnet werden.

b) Gummischläuche mit Hanfeinlagen. Letztere müssen fest sein und sich schwer von dem Gummi trennen lassen. Dies wird durch gewaltsames Lösen der einzelnen Lagen der Schläuche untersucht.

c) Zu den Gummipufferringen muss wegen der starken Inanspruchnahme derselben der vorzüglichste Gummi verwendet werden, wenn dieselben haltbar sein sollen. Man prüft ihre Haltbarkeit, indem man auf einen Gummiring, auf welchen eine Eisenplatte gelegt ist, kräftige Schläge eines Dampfhammers geben lässt, wobei der Ring mindestens 800 Schläge eines Hammers von 250 kg Bärgewicht aushalten muss, ohne irgend welche Veränderungen zu zeigen, wenn derselbe eine Auflagefläche von etwa 160 qcm und eine Höhe von 30 mm hat. Kleinere Ringe halten entsprechend weniger aus. Ist der Gummi stark verfälscht, so wird der Ring schon nach wenigen Schlägen unbrauchbar werden.

d) Zu den Platten und Schnüren zum Verdichten kann Gummi geringer Qualität verwendet werden; auch sind hier mineralische Beimengungen nothwendig, da von diesen Gegenständen grosse Widerstandsfähigkeit gegen Hitze, aber nur geringe Elasticität verlangt wird. Dagegen ist zu den Platten, aus denen Ventilklappen geschnitten werden sollen, sehr guter Gummi zu verwenden. Man prüft Platten und Schnüre in gleicher Weise, wie die Gummischläuche.

Es ist üblich, bei Lieferung von Gummiwaaren besserer Qualität eine Garantie zu geben (bei Gummischläuchen 1—2 Jahre, bei Gummiringen 3 Jahre) und muss selbstverständlich zur Controle den Gummiwaaren Firma, sowie Monat und Jahr der Lieferung eingestempelt sein.

Preise der Gummiwaaren finden sich auf S. 133 und 134 der mehrfach citirten „Materialienkunde“ von Simon und Friderici und im 3. Bande dieses Werkes.

Das specifische Gewicht der Kautschukwaaren ermittelt man nach Donath[1]), indem man die zu untersuchenden Stücke in sehr dünne Streifen von bestimmter Länge zerschneidet und sie nach dem Wägen im Pyknometer mit Wasser auskocht, um die bei manchen Stücken reichlich vorhandene Luft zu entfernen. Manche Fabrikate schwimmen desshalb anfangs im Wasser und sinken dann nach Entfernung der Luft in demselben nieder.

Das specifische Gewicht des Kautschuks für sich beträgt zwischen 0,926 und 0,948. Indessen ist es grundfalsch, wie Hasenclever[2]) betont, aus dem Untersinken oder Nichtuntersinken im Wasser einen unbedingt zuverlässigen Rückschluss auf die Qualität des Kautschuks machen zu wollen, da sich unter den qualitätsverschlechternden Beimengungen auch Kork und Sägespäne befinden und da z. B. ein Zusatz von 10 Proc. Zinnober oder Schwerspath das specifische Gewicht mehr beeinflussen wird, als ein viel grösserer Zusatz von Talk oder Magnesia.

Es scheint nach Donath[3]), dass das specifische Gewicht eines vulkanisirten Kautschuks nicht blos von der Menge und von der Natur der mineralischen Zusätze abhängt, sondern auch von der Art der Vulkanisirung und der Weise, in welcher die mechanische Einmengung der Zusätze erfolgt. Immerhin kann das specifische Gewicht eines vulkanisirten, technischen Kautschukartikels einen Anhaltspunkt zur Qualitätsbeurtheilung geben, sofern die mineralischen Beimengungen nicht zugleich Vulkanisirungsmittel, wie Zinnober und Schwefelantimon sind. Die mit Schwefelmetallen vulkanisirten Gegenstände, welche also ein relativ höheres speci-

[1]) Z. chem. Ind. **1887**, 107.
[2]) Z. d. Ver. deutsch. Ing. **1872**, 787.
[3]) l. c. S. 107.

fisches Gewicht zeigen werden, haben sich nach Donath nahezu ausnahmslos von besserer Qualität und Haltbarkeit erwiesen.

Fabrikate, welche ein höheres specifisches Gewicht als 1,3 besitzen, sind entschieden als geringwerthig anzusehen.

3. Die chemische Prüfung[1]).

a) Rohkautschuk (und Rohguttapercha). Man bestimmt in denselben nach Heinzerling[2]) Wasser, Asche und organische und anorganische Beimengungen zusammen genommen. Zunächst handelt es sich um das Nehmen einer richtigen Durchschnittsprobe, was seine Schwierigkeiten hat. Entweder schneidet man verschiedene Stücke vom äusseren und inneren Theil der Blöcke oder Stücke ab; oder man walzt die Stücke aus und nimmt die Probe an verschiedenen Stellen solcher ausgewalzten Stücke.

α) Wasser. Man walzt zweckmässig die zu untersuchende Probe auf einer kalten Walze zu einer dünnen Platte aus, wiegt sofort etwa 10 g ab und trocknet auf einem Uhrglase bei 110—112° bis zur Gewichtsconstanz im Luftbade.

β) Asche. Etwa 3—4 g Kautschuk (oder Guttapercha) werden im Platintiegel eingeäschert und die letzten nicht verkohlten Reste mit wenig salpetersaurem Ammoniak oxydirt.

γ) Organische und anorganische Beimengungen zusammen. Etwa 10 g Kautschuk werden mit Terpentinöl (resp. Guttapercha mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff) bei gelinder Wärme digerirt, worauf man auf ein tarirtes Filter abfiltrirt.

Die Guttapercha wird nach Heinzerling (l. c.) oft mit dem Safte des Getha-Baumes verfälscht. Solche verfälschte Guttapercha hat eine losere Structur, eine mehr graue Farbe und einen anderen Geruch als echte Guttapercha.

b) Der Vulkanisirungsprocess. Die Bestimmung des Vulkanisirungs-Schwefels siehe unter c. Hier sei nur einer von Le Roy[3]) angegebenen Methode zur volumetrischen Analyse des Chlorschwefels gedacht.

Der käufliche Chlorschwefel zeigt in seiner Zusammensetzung beträchtliche Schwankungen, indem derselbe in dem normalen Chlorür S_2Cl_2 (47,41 Proc. S und 52,59 Proc. Cl) Schwefel und Chlor in verschiedenen

[1]) Auf dem Zwecke dieses Werkes fernerliegende Aufgaben, wie Bestimmung des Kautschukgehaltes von Pflanzen (Kassner, Z. anal. Ch. **1889**, 119) kann hier nicht näher eingegangen werden.

[2]) Dammer's „Lexikon der Verfälschungen" **1887**, 459.

[3]) Monit. scient. **1890**, 4. Sér. **4**, 1116 nach Chem. Z. Rep.

Mengenverhältnissen gelöst enthalten kann. Für die Fabrikanten von vulkanisirtem und künstlichem Kautschuk ist es von Interesse, ein Product von constanter Zusammensetzung zu verwenden. Zur Ermittelung der letzteren bringt Verfasser das folgende Verfahren in Vorschlag.

Man trägt die in einem tarirten Fläschchen genau abgewogene Probe des Chlorschwefels in ein bestimmtes Volum Natronlauge mit 19,37 g Na_2O in 1 l (10 g Chlorschwefel auf 1 l). Der Chlorschwefel zersetzt sich unter Bildung von Sulfid, Hyposulfit, Sulfit, Sulfat und Chlornatrium; ausserdem scheidet sich freier Schwefel ab, der beim Erhitzen schnell in Lösung geht. Ist aller Schwefel verschwunden, so fügt man zu der erkalteten Lösung reines Wasserstoffsuperoxyd und erwärmt gelinde, wodurch sämmtlicher Schwefel zu Natriumsulfat oxydirt wird. Nachdem sodann der Ueberschuss an Wasserstoffsuperoxyd fortgekocht ist, titrirt man mit reiner eingestellter Salpetersäure (39,35 g HNO_3 auf 1 l), mit Lackmus oder Orange No. 3 als Indicator das noch gelöste Aetznatron. Zu der so gefundenen Menge Natron wird die dem in der Lösung enthaltenen Chlornatrium entsprechende Menge Natron addirt, worauf man die erhaltene Summe von der ursprünglich angewendeten Menge Natron abzieht. Die Differenz entspricht der in Natriumsulfat umgewandelten Menge Aetznatron, woraus sich der Schwefel leicht berechnet.

In der neutralisirten und von Sulfür oder Hyposulfiten befreiten Lösung bestimmt man das Chlor mittelst eingestellter Silberlösung nach bekannten Verfahren.

Der gelb gefärbte Einfach-Chlorschwefel eignet sich am besten zum Vulkanisiren; der dunkelgefärbte Chlorschwefel, der sehr reichlich höhere Schwefelchloride enthält, macht durch zu starkes Vulkanisiren leicht zu hart.

Man ist neuerdings, wie schon S. 1036 Nota 1 erwähnt, zu der Ueberzeugung gekommen, dass das Chlor (nicht der Schwefel) des in Schwefelkohlenstoff gelösten Chlorschwefels sich mit dem Kautschuk verbindet, während der Schwefel frei wird oder nur theilweise eine Verbindung mit dem Kautschuk eingeht. Man hat zum Beweise dieser Ansicht mit Chlorschwefel vulkanisirten Kautschuk zunächst mit Wasser ausgekocht, um von etwa vorhandener Salzsäure zu befreien, die nach der bisherigen Vulkanisirungs-Theorie sich bilden sollte. Alsdann hat man den wieder trockenen Kautschuk mit reinem Natriumcarbonat vermischt, verbrannt und in der Asche Chlor und Schwefel bestimmt. Man fand 6,3 Proc. Chlor, aber nur 2,6 Proc. Schwefel.

c) Vulkanisirter Kautschuk[1]).

---

[1]) „Ueber Werthbeurtheilung der verschiedenen Sorten Kautschuk" berichtet Höhnel (Z. anal. Ch. **1890**, 92).

α) *Die Asche* wird am besten nach Kissling[1]) ermittelt. Man muss, um übereinstimmende Resultate zu bekommen, dafür Sorge tragen, dass der in der Kautschukasche enthaltene kohlensaure Kalk nicht theilweise als Aetzkalk zur Wägung gelangt, was am einfachsten durch Kissling's Methode vermieden wird.

2,5 g der mittelst Holzraspel möglichst fein zerkleinerten Kautschukmasse wird im bedeckten Platintiegel bei voller Flamme verascht. Wenn zwischen Tiegelrand und Tiegeldeckel keine hellleuchtende Flamme mehr hervorschlägt, lässt man erkalten, befeuchtet mit concentrirter Lösung von salpetersaurem Ammoniak, dampft vorsichtig zur Trockene ab und erhitzt ebenso vorsichtig und anfangs sehr allmählich, bis die letzten kohligen Reste verbrannt sind. Hierauf befeuchtet man den erkalteten Tiegelinhalt mit Ammoniumcarbonatlösung, digerirt kurze Zeit bei gelinder Wärme, dampft vorsichtig zur Trockne ein und erhitzt gelinde bis zur Gewichtsconstanz.

v. Lippmann[2]) weist auf das oft alles zulässige Maass übersteigende Mineralisiren der Kautschukfabrikate hin und theilt zum Belege dessen eine ganze Reihe Aschenbestimmungen solcher Waaren von besonders mangelhafter Qualität mit[3]). Verf. betont mit Recht, dass man in dieser Beziehung völlig der Willkür der Fabrikanten anheimgegeben ist. Die Asche bestand neben etwas Zinkoxyd fast ausschliesslich aus kohlensaurem Kalk (in einigen Fällen auch Spuren von phosphorsaurem Kalk), so dass also wahrscheinlich gewöhnlicher Kalkstein oder vielleicht Austernschalen u. dgl. als Mineralisirungsmittel verwendet worden ist.

Das Mineralisiren für bestimmte Zwecke und bis zu einem gewissen Grade ist allerdings nothwendig, resp. erlaubt. Die Industrie ist aber offenbar nicht verpflichtet, 50—70 Proc. Kalkstein und dazu noch unbekannte Procente alter, untauglicher Gummiabfälle in neuem, theuerem Kautschuk als solchen zu bezahlen. Hand in Hand mit immer schlechterer Qualität der Waare geht hierbei das Steigen des Stückgewichtes.

Nach Kissling scheint ein Aschengehalt von über 50 Proc. im Allgemeinen auf die Haltbarkeit der Kautschukartikel einen sehr ungünstigen Einfluss auszuüben, und dürfte es den verschiedenen Vereinen unserer Industrie und angewandten Chemie sicher nicht schwer fallen, durch eine gelinde ausgeübte Pression zu erreichen, dass 50 Proc. Mineralisirmittel zukünftig das garantirte Maximum der Handelsfabrikate wären.

β) *Bestimmung einzelner Aschenbestandtheile.* 1. Zinkoxyd, Schwerspath, Kieselsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia.

[1]) Chem. Ind. **1888**, 217.

[2]) Chem. Z. **1885**, 451.

[3]) Diese Tabelle ist von uns im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden" wiedergegeben.

Man übergiesst nach Reinhardt[1]) 0,5—1 g Gummischnitzel mit 20 ccm Salpetersäure von 1,4 specifischem Gewicht und erwärmt etwa 5—10 Minuten in einem Becherglase auf dem Wasserbade bis zu erfolgender Lösung. Man lässt etwas erkalten, verdampft die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockene, befeuchtet mit Salzsäure und löst in Wasser. Kieselsäure und Schwerspath bleiben im Rückstande, die Basen werden in der Lösung nach bekannten Methoden bestimmt. Die Bestimmung des Eisenoxyds und der Thonerde einerseits und des Zinks andererseits kann mit genügender Genauigkeit dadurch erfolgen, dass man die von Kieselsäure und Bariumsulfat abfiltrirte Lösung mit Chlorammonium und Ammoniak im Ueberschuss versetzt, vom Niederschlage der Sesquioxyde abfiltrirt und das Zink im Filtrate nach Ansäuern mit Essigsäure als Schwefelzink durch Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt.

2. Schwefelantimon. Die weniger lebhaft roth oder nahezu braunroth gefärbten Kautschukgegenstände enthalten nach Donath fast immer als wesentlichen vulkanisirenden Bestandtheil Schwefelantimon. Nach Unger[2]) wird jedoch die Vulkanisirung dieser Producte (auch „caoutchouc souple“ genannt) nicht durch reinen Goldschwefel bewirkt, sondern meist durch ein Präparat, welches durch Zersetzen eines Gemisches von Calciumsulfoantimoniat, Calciumhyposulfit und Mehrfachschwefelcalcium mit Säure entsteht. Dasselbe ist demnach ein Gemisch von Einfachschwefelantimon mit Gyps und freiem Schwefel in den verschiedensten Verhältnissen[3]).

Zum qualitativen Nachweis von Schwefelantimon in Kautschukwaaren wird etwa 1 g geraspelte Substanz im Porzellantiegel verascht, der Rückstand in demselben Tiegel mit etwas völlig entwässertem Natriumthiosulfat oder krystallisirtem Schwefelnatrium zusammengeschmolzen, die Schmelze mit wenig heissem Wasser ausgelaugt und im Filtrat durch Salzsäure das orangefarbige Antimonsulfid gefällt.

Die quantitative Bestimmung des Schwefelantimons erfolgt nach Unger[4]), indem man etwa 1,5 g feinstzerschnittene Probe in einem geräumigeren Porzellantiegel mit 10 g krystallisirtem Schwefelnatrium erhitzt, anfangs gelinde, bis das Schäumen aufhört, später zum gelinden Glühen. Die erkaltete Masse wird mit heissem Wasser ausgezogen, von der porös ausgeschiedenen Kohle abfiltrirt und aus dem Filtrate durch Zusatz von Salzsäure ein Gemisch von Antimonpentasulfid und Schwefel ausgefällt. Der Niederschlag wird auf einem doppelten gewogenen Filter

---

[1]) St. u. E. **1884**, 649.
[2]) Z. anal. Ch. **1885**, 167.
[3]) Vergl. Wilm, Z. anal. Ch. **1891**, 428.
[4]) ibidem.

gesammelt und hierauf in einem doppelten, etwas Schwefel enthaltenden Tiegel erhitzt, bis der Schwefel weggebrannt ist, worauf man das Sb_2S_3 wägt.

3. Zinnober. Derselbe lässt sich schon äusserlich in Kautschukgegenständen durch die lebhaft rothe, corallenähnliche Färbung erkennen. Zu seiner qualitativen Erkennung erwärmt man eine feinzerschnittene Probe mit Salpetersäure und übergiesst den ungelösten ausgewaschenen Rückstand mit ammoniakalischer Silberlösung (Schwärzung).

Zur quantitativen Bestimmung werden nach Donath[1]) von der betreffenden durch Reiben an einer gröberen Feile oder durch Zerschneiden mittelst des Messers möglichst zerkleinerten Probe 1,5 bis 2 g in einem hohen Bechergläschen mit etwa 30 ccm Salpetersäure gewöhnlicher Concentration übergossen und so lange erhitzt, bis keine braunrothen Dämpfe sich mehr entwickeln; hierbei wird die Kautschuksubstanz vollständig aufgelöst, während Zinnober unangegriffen bleibt. Nach dem Abkühlen und möglichst völligen Absitzen des specifisch sehr schweren Schwefelquecksilbers wird die Flüssigkeit in ein Schälchen klar abgegossen und der Rückstand mit Salpetersäure in gleicher Weise noch 2 bis 3mal behandelt[2]). Man fügt nun die etwa in das Schälchen übergegangenen Theile zu der Hauptmenge des Zinnobers, wäscht jetzt durch Decantiren mit heissem Wasser aus, trocknet das Bechergläschen bei 100° zuletzt im Exsiccator und erfährt aus der Gewichtszunahme die Menge des Zinnobers.

γ) *Bestimmung des Schwefels.* 1. Gesammtschwefel wird nach Donath[3]) mittelst der modificirten Methode von Eschka[4]) bestimmt. Wegen der Schwerverbrennlichkeit des Kautschuks ist ausser dem Ammoniumnitrat der Mischung noch Magnesiumnitrat zugesetzt. 0,5 bis 1 g der möglichst fein zerkleinerten Probe werden mit 1 g gebrannter Magnesia, 1 g Magnesiumnitrat, 1 g Ammoniumnitrat und 1 g Natriumcarbonat innigst gemischt in einen hohen, schmalen Porzellantiegel gebracht und mit der Mischung obiger Salze überdeckt. Bei schief gelegtem Tiegel, mit dem Deckel davor, wird zuerst der vordere Theil, dann der rückwärtige erhitzt und schliesslich bis zum Weisswerden des Inhaltes geglüht. Die gefrittete Masse wird mit ungefähr 300 ccm heissem Wasser ausgezogen, die Lösung abfiltrirt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt.

---

[1]) Z. chem. Ind. **1887**, **1**, 108.

[2]) Ein sofortiges Waschen mit Wasser darf nicht vorgenommen werden, da in der salpetersauren Lösung organische Substanzen, die durch Wasser gefällt werden, enthalten sind.

[3]) Z. chem. Ind. **1887**, **1**, 128.

[4]) Z. anal. Ch. **13**, 344.

Handelt es sich um eine absolut exacte Gesammtschwefelbestimmung, so umss man den Kautschuk in zugeschmolzener Röhre mit rauchender Salpetersäure im „Schiesskasten“ aufschliessen.

2. Vulkanisirungsschwefel. Von dem Gesammtschwefel muss der in Form von Sulfaten (Schwerspath, Gyps) zugesetzte abgezogen werden. Die Bestimmung dieses Sulfatschwefels wird aber ungenau, wenn unter den Mineralbestandtheilen Kreide vorhanden ist, weil alsdann in der Asche Calciumsulfat enthalten sein kann, welches erst bei der Veraschung durch die Einwirkung des verbrennenden Vulkanisirungsschwefels in Folge der Oxydation sich bilden konnte; andererseits kann ein Theil des Calciumsulfates durch Reduction sich in Schwefelcalcium verwandeln.

Zwei directe Bestimmungen des Vulkanisirungs-Schwefels hat Reinhardt[1]) angegeben. Die zerschnittene Probe wird in ein mit einer kugeligen Erweiterung versehenes, an einem Ende geschlossenes Glasrohr gebracht, dessen zum Einfüllen offenes Ende nachher entweder durch Ausziehen und Zuschmelzen oder mit einem Korkstöpsel verschlossen wird. Nun wird das Ende, in welchem sich die Kautschukschnitzel befinden, mit der Flamme erhitzt, wodurch der Vulkanisirungs-Schwefel sich verflüchtigt und nebst den anderen öligen Producten der trockenen Destillation des Kautschuks in der Kugel sich verdichtet und in bekannter Weise bestimmt werden kann. Allein auch dieses Verfahren hat insofern eine Fehlerquelle, als ein Theil des Vulkanisirungs-Schwefels durch vorhandenes Zinkoxyd oder durch Kreide als Sulfid gebunden wird.

Oder man verbrennt eine Probe im Sauerstoff-Strom bei niedriger Temperatur, leitet die Dämpfe in bromhaltige Salzsäure und fällt die Schwefelsäure als Bariumsulfat.

δ) *Durch Lösungsmittel extrahirbare Substanzen.* 1. Kissling[2]), welcher im Allgemeinen der chemischen Prüfung des Kautschuks einen nur geringen Werth zuerkennt, räth, sich mit der Aschenbestimmung und einer mechanischen Prüfung durch längeres vergleichendes Erhitzen der Kautschukwaaren bei 100—110°, sowie vor- und nachheriger Feststellung der Elasticität zu begnügen, ausserdem aber noch den Procentgehalt der durch Lösungsmittel extrahirbaren Substanz in folgender Weise zu ermitteln.

5 g des zerkleinerten Kautschuks werden in der bekannten einfachen Extractionsröhre mit Hülfe einer Fliesspapierhülse zunächst 7—8 Stunden mit Schwefelkohlenstoff, hierauf noch 2 Stunden mit Aether extrahirt und die nach Abdestilliren des Lösungsmittels verbleibende extrahirte Substanz (unvulkanisirter Gummi, Schwefel und bei Gegenständen mit Stoffeinlage

[1]) a. a. O.

[2]) Chem. Ind. **1888**, 217.

entsprechende Kleb- und Lösungsmittel) gewogen. — Kissling erhielt bei seinen Versuchen zwischen 7,5 und 10 Proc. extrahirbare Substanz, bei sehr aschenreichen etwas weniger (5—7 Proc.) und ausnahmsweise bei 2 Gegenständen, die auch die oben erwähnte Elasticitätsprobe nach längerer Erwärmung schlecht bestanden, 16,3 und 17,1 Proc.

Man wird also wohl die Anforderung stellen können, dass die durch Schwefelkohlenstoff und Aether extrahirbare Substanz im Allgemeinen 10 bis 12 Proc. nicht wesentlich überschreiten soll, namentlich wenn auch zugleich die Elasticitätsprobe nach der längeren Erwärmung des Kautschuks ungünstige Resultat giebt. Nach Kissling soll der Rückstand der extrahirten Lösung bei normaler Waare zähe und klebrig sein und vorwiegend aus unvulkanisirtem Kautschuk, weniger aus Schwefel bestehen. Waltet der Schwefel vor, so neigen die betreffenden Fabrikate eher zum Brüchigwerden als im umgekehrten Falle. Mit steigendem Extractgehalt pflegt auch der Extract selbst „flüssiger“ zu werden.

2. Nach Heinzerling[1]) verfälscht man neuerdings häufig Kautschuk mit solchen Stoffen, die ein specifisches Gewicht von etwa 1 haben oder die beim Mischen mit dem Kautschuk und dem Vulkanisiren ihr Volumen vergrössern (wie eingedicktes Leinöl, Paraffin, Fette, Harze). Schon der qualitative Nachweis (geschweige denn die quantitative Bestimmung!) derartiger Zusätze bereitet Schwierigkeiten. Zum Nachweis digerirt man nach Heinzerling (l. c.) das feinzerkleinerte Material (Kautschuk oder Guttapercha) einige Stunden lang bei 60—70° mit Terpentinöl oder Schwefelkohlenstoff, dem 5 % Weingeist zugesetzt wurden. Die bei der Vulkanisation nicht veränderten Fette, Harze und Paraffin gehen theilweise in Lösung und bleiben beim Abdampfen des Lösungsmittels vermischt mit einer kleinen Menge in Lösung gegangenen Kautschuks (resp. Guttapercha) zurück. Der Rückstand wird mit einer Lösung von Aetznatron oder Aetzkali behandelt, wodurch Fette und Harze in lösliche Seifen übergeführt und von Paraffin (und Kautschuk) auf diese Weise getrennt werden. Will man Paraffin im Rückstande nachweisen, so zieht man denselben mit Benzin aus.

ε) Eine Formel zur *Berechnung des Kaufwerthes der Kautschukfabrikate* hat Donath[2]) mitgetheilt. Bezeichnet S den Schwefelgehalt, B den Gehalt an fremden (anorganischen und organischen) Beimengungen, so kann man den annähernden allgemeinen Kaufwerth (W) setzen zu:

$$W = \frac{100 - (S + B)}{S.}$$

Hat man beispielsweise in einer rothen Kautschukwaare gefunden

[1]) Dammer's „Lexikon der Verfälschungen“, **1887**, 459.

[2]) Z. chem. Ind. **1887**, 77; Z. angew. Ch. **1892**, 43.

5 Proc. Schwefel, 10 Proc. Dreifachschwefelantimon[1]) und 30 Proc. mineralische Beimengungen, so ist der Schwefelgehalt der 10 Proc. Dreifachschwefelantimon

$$S = \frac{10 \,.\, S_3}{Sb_2 S_3} = \frac{10 \,.\, 96}{336} = 2{,}86$$

und hat man also:

$$W = \frac{100 - (5 + 2{,}86 + 27{,}14)}{5 + 2{,}86} = 6{,}99.$$

Das betreffende Kautschukfabrikat wird also einen ungefähren Kaufwerth[2]) von 7 Mk. pro 1 kg haben.

Der Jahresbedarf grosser Fabrikmagazine an Kautschuk repräsentirt einen hohen Werth und es kann desshalb dem in die Praxis eintretenden analytischen Chemiker, der bei den Magazinbestellungen ja sehr häufig ein entscheidendes Wort zu sprechen hat, nicht genug angerathen werden, sich über den wahren Werth offerirter Kautschukwaaren an Hand der besprochenen physikalischen und chemischen Prüfungen und der Preislisten reeller Geschäfte eine klare Vorstellung zu machen. Gewandte Gummireisende merken in dieser Beziehung sofort, mit wem sie es zu thun haben und richten dementsprechend ihre Preise ein.

Anhang. Kautschuk-Ersatzmittel.

Der Einfachheit halber fassen wir unter obigem gemeinschaftlichen Namen eine Reihe von Producten zusammen, die entweder (wie Hartgummi und Komptulicon) Kautschuk als Rohmaterial enthalten, oder (wie Guttapercha) dem Kautschuk in vielen Eigenschaften und Verwendungen ähnlich sind oder die endlich (wie Vulkanfiber und Linoleum) in Technik oder Hauswirthschaft den Kautschuk in verschiedenen Beziehungen ersetzen sollen.

1. Hartgummi oder Ebonit gewinnt man durch Vulkanisiren des gereinigten Kautschuks mit reichlich 50 Proc. Schwefel, wobei man das

[1]) Nach Heinzerling („Kautschuk und Guttapercha", Vieweg u. Sohn, S. 48) und Unger (Z. anal. Ch. **1885**, 168) wird sowohl Dreifachschwefelantimon als auch Fünffachschwefelantimon (Goldschwefel), und zwar letzteres von sehr wechselnder Zusammensetzung, zum Vulkanisiren verwendet.

[2]) Eine Preistabelle verschiedener Gummiwaaren findet sich im 3. Bd. dieses Werkes mitgetheilt.

Erhitzen längere Zeit fortsetzt. Man erhält auf diese Weise das hornartige Hartgummi, dem man durch Zusatz verschiedener Farbstoffe (Zinkweiss, Kienruss u. s. w.) entsprechende Färbungen ertheilt. Ebonit findet ziemlich ausgedehnte Verwendung zu chemisch-physikalischen Instrumenten, Isolatoren, Knöpfen u. s. w.

2. Guttapercha[1]) wird auf die fast gleiche Weise wie Kautschuk (siehe S. 1032) aus einem auf den ostindischen Inseln wachsenden, sehr grossen Baume der Familie der Sapotaceen gewonnen. Sie ist lichtgrau bis dunkelroth, in dünnen Blättern durchscheinend, von lederartigem Geruch, fühlt sich fettig an und ist vollständig geschmacklos. Sie ist sehr dicht und zähe, aber wenig elastisch. An der Luft wird sie brüchig und zerreiblich. Ihre werthvollsten beiden Eigenschaften aber sind ihre grosse Haltbarkeit in Wasser und ihre Unfähigkeit, die Elektricität zu leiten (Verwendung als Ueberzug zu unterseeischen Kabeln). Bei gewöhnlicher Temperatur zähe, wird die Guttapercha bei 50° weich und knetbar, bei 100° schmilzt sie zu einem nach dem Erkalten wieder fest werdenden Teige.

Zum Unterschiede von Kautschuk kann Guttapercha nicht vulkanisirt werden. Sie ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Benzin und Terpentinöl. Kali- und Natronlauge wirken auf sie nicht merklich ein, wohl aber stärkere Säuren. Ihr specifisches Gewicht ist 0,96—0,99.

Ausser ihrer Hauptverwendung zu submarinen Kabeln wird die Guttapercha bei der Herstellung von physikalischen Instrumenten, von zu verschiedenen Zwecken dienenden Röhren und Gefässen, als Zahnkitt und (in Form von „Guttapercha-Papier“) als Verbandmittel benutzt.

Ihre physikalische und chemische Prüfung wird — mutatis mutandis — wie die des Kautschuks vorgenommen.

3. Vulkanfiber wird von J. Wilfert in Köln, als Repräsentanten der „Patent Vulcanized Fibre Company“, bei uns in den Handel gebracht und zwar in verschiedenen Farben (weiss, hellbraun, braun, roth) und in zwei Formen: in flexibler als Originaltafeln 1,60 × 1,0 m, Dicke 1—25 mm und in harter Form als Originaltafeln 1,60 × 1,0 m, $^1/_4$—35 mm dick, in Stäben 1 m lang und 10—34 mm □, in Röhren 60 cm lang, verschiedenen Durchmessers und endlich als Vulkanfiber-Papier.

Sowohl die flexible als die harte, hornartige Vulkanfiber werden unter Garantie der Oelbeständigkeit geliefert. Letztere wird als gutes Isolationsmaterial für elektrotechnische Zwecke empfohlen, während Müller[2]) im Gegensatze hierzu ihre Isolirfähigkeit durch Versuche nur sehr gering fand.

---

[1]) Vergl. Simon und Friderici, „Materialienkunde“ (Lahr) **1884**, 134.

[2]) Z. angew. Ch. **1892**, 300.

Die harte Vulkanfiber lässt sich wie Metall drechseln und poliren, soll Säure, Hitze, Feuchtigkeit, Stoss gut widerstehen und findet Verwendung zu Pressplatten für Pulverfabriken, Achslagern u. dgl.

Die flexible Vulkanfiber wird zu Pumpenklappen (in $^1/_3$ der Stärke von Gummiklappen), Ventilkegeln, Dichtungsringen an Hähnen, Wasserleitungen u. s. w. gebraucht, resp. empfohlen.

4. Linoleum wird nach Reh[1]) auf folgende Weise hergestellt:

Gut abgelagertes, möglichst aus russischer Saat geschlagenes Leinöl wird mit Salpetersäure von gewisser Concentration gekocht. Glycerin wird hierbei abgespalten und weiter wird die Leinölsäure zu Oxyleinölsäure oxydirt. Dieser Vorgang verläuft wohl nahezu quantitativ. Das so veränderte Leinöl wird nun in unter der Decke eines hohen Raumes auf Schienen laufende Bassinwagen gepumpt und rieselt aus denselben, während sie langsam weiterrollen, auf ein zum Boden herabhängendes Gewebe. Indem nun durch diesen Raum ein heisser Luftstrom getrieben wird, welchem das herabfliessende Oel die denkbar grösste, stets wechselnde Oberfläche darbietet, tritt eine höchst energische, fast vollkommene Oxydation ein. Das Oel verdickt sich mehr und mehr, wird fest und setzt sich als Haut an dem Gewebe an. Von dem wiederkehrenden Wagen fliesst eine neue Menge nach, setzt sich ebenfalls an u. s. f., bis schliesslich eine grosse zusammenhängende, je nach der Dauer dieses Processes dickere oder dünnere Schicht einer festen, zähen und elastischen, gelbbraunen Masse gebildet ist, welche sich ähnlich dem Kautschuk anfühlt. Jedenfalls haben wir es hier mit fast reinem Linoxygen zu thun, einem in Wasser, Alkohol und Aether absolut unlöslichen Körper. Und gerade dieser bedingt durch seine elastische Zähigkeit in erster Linie den Werth bezw. die Widerstandsfähigkeit des Linoleums. Es wird wieder zerkleinert und dient nun erst zur Herstellung des Linoleums unter Mischen und Mahlen mit Korkpulver und mineralischen Beschwerungsmitteln.

Die besten Sorten Linoleum zeichnen sich nach Reh (l. c.) durch geringen Aschengehalt (5—6 Proc.) und durch geringe Löslichkeit in Aether oder Benzin aus. Pinette[2]) fand in 3 untersuchten kleingeschnittenen Proben[3]) 7,94, 12,76 und 22,85 Proc. Asche (im Porzellantiegel verascht) und 11,43, 10,60 und 19,58 Proc. in Aether (Soxhlet'scher Extractionsapparat!) lösliche Substanz, begeht aber den Irrthum, die höhere Löslich-

[1]) Chem. Z. **1892**, 350.

[2]) Chem. Z. **1892**, 281.

[3]) Die nach unten zu liegen kommenden Flächen des Linoleums sind mit einem dicken schützenden Eisenoxydlackanstrich überzogen, der an den Flächen vermittelst eines Netzes von Flachsfäden haftet. Die Analysen von Pinette (s. o.) beziehen sich auf die von diesem Ueberzuge und den Flachsfäden befreite Linoleummasse.

keit eines Linoleum in Aether als Kennzeichen seiner Güte anzusehen, was Reh mit obigen Auslassungen widerlegt.

Nach Reh (l. c.) spielen bei der Begutachtung des Linoleums einstweilen noch gewisse, dem Nicht-Specialisten schwer zu beschreibende physikalische Prüfungen, ein sachkundiger Griff u. dgl. die auschlaggebende Rolle.

5. Das Kamptulikon ähnelt in seiner Zusammensetzung und Herstellungsweise sehr dem Linoleum. Es soll nach Simon und Fridericiⁱ) aus geraspeltem Kork mit einem Bindemittel von Leinöl, Guttapercha und Kautschuk bestehen, welche Mischung auf ein Gewebe dick aufgetragen ist. Es findet die gleiche bekannte Verwendung wie Linoleum.

ⁱ) l. c. (Nota 1 S. 1034).

II. Asbest[1]).

Seit wenigen Jahren findet der Asbest ausgedehnte Anwendung in der Technik zu Dichtungen und Packungen, Asbestplatten, Asbest-Tüchern und Seilen, Filtern, Asbestfarben, zur Herstellung der wasser- und feuerbeständigen Superatorplatten etc. Seine Unverbrennlichkeit bei hoher Temperatur, seine Widerstandsfähigkeit gegen hohen Druck und gegen Einwirkung heisser Gase, seine Unangreifbarkeit durch Säuren und ätzende Stoffe, seine selbstfettende Eigenschaft, sein schlechtes Leitungsvermögen für Elektricität und Wärme, seine Formbarkeit beim Zusammenkneten mit Wasser, seine grosse Neigung, mit mineralischen Substanzen email-, kitt-, filz- oder wattartige Verbindungen einzugehen (worauf unter anderem die Herstellung der Superatorplatten beruht), sein geringes specifisches Gewicht — das sind im Wesentlichen die Eigenschaften, auf welchen seine technische Verwerthung beruht. Wenn der Asbest nicht schon früher in der Technik sich einbürgerte, so lag dies zum grössten Theil daran, dass man bis vor kurzem nicht verstand, ihn zu verarbeiten, namentlich zu spinnen. Kurze Fasern von der Natur des Asbestes, welche nicht wie Baumwollen- und Wollenfasern das Streben haben zusammenzuhängen, können nicht durch die für letztere Fasern übliche Mechanismen zu einem Bande wirklich zusammengedreht werden und zwar aus dem Grunde, weil das Band, wenn es von Kammwalzen gekämmt wird, nicht hinreichende Stärke hat, um zusammenzuhalten. Um desshalb Asbest kämmen und zusammendrehen zu können, müssen kurze Kammwalzen verwendet werden.

Der in der Technik verarbeitete Asbest ist zum allergrössten Theil canadischer oder italienischer. Beide Arten kommen in einer Prima- und Secunda-Qualität vor. Der beste canadische Asbest („die Canadafaser") wird in Asbestgruben gewonnen, welche ausschliessliches Eigenthum der „Boston-Asbestos-Packing Cie." in Boston sind. Man nennt desshalb diesen Asbest auch kurzweg „Bostonit". Der gewöhnliche canadische Asbest muss oft wegen anhaftender Verunreinigungen einer reinigenden Operation mit Salzsäure unterzogen werden. Spuren der Salzsäure bleiben dann auch bei sorgfältigstem Waschen nur zu leicht im Asbest zurück und greifen bei seiner Verwendung zu Verpackungen von Stopfbüchsen etc.

---

[1]) Vergl. W. Venerand, „Asbest und Feuerschutz". Wien 1886.

das Metall an. — Der gewöhnliche italienische (namentlich aber der corsicanische) Asbest ist wegen seiner zu kurzen und in Folge grösseren Thongehaltes brüchigen Fasern zum Verspinnen untauglich. Dagegen liefern die oberitalienischen Gruben bei Mailand (im Val Tellino, Val d'Aosta), welche ausschliessliches Eigenthum der „United Asbestos Company, Limited" in London sind, ebenfalls eine Prima-Waare.

Die Fabrikation der Asbestpappe, welche als solche — in chemischen Laboratorien etc. — und zur Herstellung von Dichtungsringen etc. benutzt wird, ähnelt in vielen Beziehungen der Herstellung von Papier.

Die Superatorplatten werden dadurch hergestellt, dass man eine mit Wasser zu einem Teig geknetete Mischung von Asbest und Zinkoxyd auf ein Eisendrahtgeflecht walzt und hierauf den so hergestellten pappdeckelähnlichen Körper mit concentrirter Chlorzinklösung imprägnirt und von Neuem walzt. Der Superator findet in Form von Superator-Linnen, Superator-Carton und Superator-Platten mannigfache Verwendung als Feuerschutzmittel in der Industrie, beim Theaterbau u. s. w.

Die Asbestfarben werden auf ähnliche Weise wie die Oelfarben, nur unter Zusatz von Asbest (in Form von geringwerthigen Abfällen) hergestellt.

Mit der raschen Einbürgerung der Asbestfabrikate in die Technik konnte die Ausbildung ihrer analytischen Prüfung nicht gleichen Schritt halten. Man unterzieht zunächst das zu prüfende Asbestfabrikat (Dichtungsring etc.) einer Ocularinspection, wobei verschiedene Einlagen, wie Metallgewebe, vegetabilische Fasern, beim Auseinandertrennen der verschiedenen Lagen sich unschwer erkennen lassen. Diese Prüfung wird durch eine mikroskopische ergänzt, wobei man Zusätze von vegetabilischen Fasern[1]) — Baumwollen, Leinen, Hanf — oder Kautschuk[2]) erkennen kann.

Grössere derartige organische Zusätze verrathen sich, wenn man eine im Platintiegel befindliche Probe (etwa 1—2 g) über der Bunsen'schen Flamme erhitzt und gleichzeitig eine zweite Flamme in das Innere des Tiegels hält, wobei die sich entwickelnden Zersetzungsproducte der organischen Zusätze zu brennen anfangen. Sind solche Zusätze in bedeutenderer Menge vorhanden, so entsteht beim Erhitzen der Probe im Platintiegel eine starke, etwas russende Flamme.

---

[1]) Vergl. Bd. II S. 215 „Prüfung der Gespinnstfasern".

[2]) Gummiplatten können leicht aussenseitig mit Asbestplatten bekleidet werden, wenn man beide beispielsweise mit Hülfe von in Naphta oder Benzin gelöstem Kautschuk durch Aufwalzen verbindet, wodurch eine Masse erhalten wird, welche die Elasticität des Kautschuks mit der Unverbrennlichkeit und Widerstandskraft des Asbestes vereinigt. Diese „Asbest-Kautschuk-Platten" sind wohl zu unterscheiden von der „Asbest-Kautschuk-Composition", welche durch inniges Vermischen von fein gepulvertem Asbest und Rohgummimasse und weiteres Verarbeiten der Mischung hergestellt wird.

Neben der Prüfung durch Auge und Mikroskop empfiehlt sich die Bestimmung des vor dem Gebläse erhaltenen Glühverlustes und des an 10 g Substanz ermittelten specifischen Gewichtes mittelst des Volumenometers[1]). Durch diese beiden Bestimmungen vergewissert sich Fabrikant und Consument von der gleichbleibenden Zusammensetzung der Asbestpräparate. So wird man in Asbestdichtungen, welche nicht aus reinem Asbest hergestellt sind, einen ungefähren Glühverlust von 25 Proc. finden, Superator-Platten (mit Luft erfüllt) werden ein specifisches Gewicht von ca. 1,35—1,55 und nach Austreiben der Luft ein solches von ca. 1,7—2,3 besitzen. Analytische Abweichungen von derartigen, für das betreffende Asbestfabrikat gewohnten Zahlen lassen auf eine Aenderung der Zusammensetzung schliessen.

Den meisten Verfälschungen sind die Asbestplatten ausgesetzt. Sie enthalten zunächst — als nothwendigen Zusatz — einige Procente Klebestoff (Stärke, Gummi, Wasserglas), weil ohne solchen die Platten nicht haltbar genug sind. Ausserdem aber werden sie verfälscht mit Holzcellulose, Holzschliff (Nachweis beider siehe unter „Papier"), Schwerspath, Talk etc. Der Nachweis derartiger Verfälschungen ist theils nach gewöhnlichen analytischen Methoden zu führen, theils aber — wie z. B. bei Zusatz von Talk — mit grösseren Schwierigkeiten verknüpft.

Die Analyse von Rohasbest, Asbestplatten, Superator-Platten und sonstigen Asbestfabrikaten erfolgt nach den Regeln einer Silicatanalyse, wobei auf die dem betreffenden Präparate beigemengten Metallverbindungen (wie Zinkoxyd beim Superator) und organischen Zusätze entsprechende Rücksicht zu nehmen ist.

Es sei zum Schlusse noch die Analyse eines italienischen Asbestes und einer Asbestplatte aus solchen angeführt.

Italienischer Asbest.		Asbestplatte.		
Kalk und Magnesia	37·84	Feuchtigkeit		1·84
Kieselsäure	41·69	Stärke u. chemisch gebundenes Wasser		15·14
Eisenoxyd	3·01	Kieselsäure	Asbestmasse	40·58
Kali	0·85	Magnesia		30·53
Natron	1·41	Kalk		1·11
Thonerde	2·57	Eisenoxyd		5·19
		Thonerde		3·75
		Kohlensäure etc.		1·86
				100·00

[1]) Dieses Werk S. 101; „Asbest und Feuerschutz" S. 22.

III. Die Harze.

1. Allgemeines[1]).

Ihre Herkunft und Gewinnung ähnelt insofern derjenigen des Kautschuks und der Guttapercha, als sie ebenfalls ein von Bäumen (durch Einschnitte in die Rinde u. dgl.) gewonnener, an der Luft (durch allmähliche Verdunstung des mit ausgeflossenen ätherischen Oeles) erhärteter kohlen- und wasserstoffreicher, in Wasser unlöslicher, in der Wärme schmelzender, in Alkohol und ätherischen Oelen löslicher Saft sind.

Man unterscheidet Weichharze, Hartharze und Schleimharze. Erstere (auch Balsame genannt) enthalten noch so viel ätherisches Oel, dass sie auch bei gewöhnlicher Temperatur weich bleiben. Hierher gehört das Terpentin. Zu den Hartharzen rechnet man beispielsweise den Kopal und Bernstein; sie sind spröde und von glasartigem Bruche. Die Schleimharze endlich (wie z. B. Gummigutt) verdanken ihre schleimige Beschaffenheit milchigen, in Wasser löslichen Pflanzensäften.

Einige Harze wie der Schellack lösen sich leicht in Alkohol, andere besser in Terpentinöl; die härtesten Harze, Bernstein und Kopal, lösen sich auch in Terpentinöl schwer und müssen dazu geschmolzen werden. Sie lassen sich aber dann leicht mit ätherischen und fetten Oelen mischen. Durch trockene Destillation werden die Harze in Oele und Fettsäuren zerlegt.

Verwendung finden die Harze, abgesehen von ihrem Gebrauche in der Parfümerie und Medicin, zur Fabrikation der billigen Harzseifen, von Lacken und Kitten, zur Darstellung von ätherischen Oelen u. dgl. m.

2. Die chemische Untersuchung von Harzen[2]).

Dieselbe beschränkt sich zur Zeit im Wesentlichen auf die Ermittelung der Säurezahl, Köttstorfer'schen Zahl und der Hübl'schen Jodzahl.

a) Die Säurezahl[3]) (d. i. die Menge Aetzkali in Milligrammen aus-

---

[1]) Nach Simon und Friderici, „Materialienkunde“ (Lahr) **1884**, 249. Vergl. auch J. Wiesner, „Die technisch verwendeten Gummiarten, Harze und Balsame“. (Erlangen 1869.)

[2]) Nach F. Fischer's zusammenfassendem Referat in Z. angew. Ch. **1889**, 35. Vergl. auch Kremel, Fischer's Jahresber. **1886**, 443 und v. Schmid und Erban (Sitzungsber. d. Wiener Ak., Nov. 1886).

[3]) Bd. II, S. 460 dieses Werkes.

gedrückt, welche ein Gramm Harz in alkoholischer Lösung zur Absättigung braucht). 1 g feingepulvertes Harz wird in einem weithalsigen Kolben mit 95proc. Alkohol einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Findet eine vollständige Auflösung statt, so wird die heisse Lösung mit 5 ccm Phenolphtaleïn versetzt und mit Natronlauge bis zur bleibenden Rothfärbung titrirt. Da der Titer der Lauge auf Aetzkali gestellt ist, so giebt er, mit der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter multiplicirt, sofort die Menge des gebundenen Alkalis.

Enthält das Harz fremde Einschlüsse, so filtrirt man bei den in Alkohol völlig löslichen Harzen die heisse Lösung durch ein gewogenes Filter, wäscht den Rückstand mit heissem Alkohol, trocknet ihn bei 100° und bringt sein Gewicht von dem der Probe in Abzug. Die in Alkohol schwer- oder unlöslichen Harze löst man in Terpentinöl, filtrirt und wägt den Rückstand nach der weiter unten beschriebenen Weise.

Schwierigkeiten ergeben sich bei der Ermittelung der Säurezahl nur dann, wenn die Lösung des Harzes dunkel gefärbt ist, wie bei Schellack und Storax; ganz unmöglich ist eine Titrirung bei Drachenblut.

b) Die Köttstorfer'sche Zahl[1]) (d. i. die in Milligrammen ausgedrückte Menge Aetzkali, welche von 1 g Harz beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge gebunden wird). 1 g Harz wird 5 bis 15 Minuten mit 25 ccm alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler gekocht. Man verdünnt hierauf mit 100 ccm Alkohol, erhitzt nochmals zum Sieden und titrirt den Alkaliüberschuss mit Salzsäure und Phenolphtaleïn zurück.

c) Die Jodzahl[2]) (d. i. die in Procenten angegebene Menge Jod, welche das Harz aufzunehmen vermag). Man löst 1 g Harz in 50 ccm heissem Alkohol, lässt erkalten und versetzt mit 25 ccm Jodlösung. Tritt bald Entfärbung ein, so fügt man neuerdings Jodlösung zu, bis das Gemisch nach längerem Stehen deutlich rothbraun gefärbt bleibt. Nach Verlauf von 24 Stunden wird der Jodüberschuss zurücktitrirt. Zunächst wird so viel Jodkaliumlösung zugefügt, dass beim Verdünnen mit Wasser sich weder Jod noch Quecksilberjodid ausscheidet; einen allzugrossen Ueberschuss vermeidet man. Hat man mit der 5- bis 6fachen Menge Wasser verdünnt und hat sich nur das Harz in Flocken abgeschieden, so versetzt man mit Stärkekleister und titrirt mit Natriumhyposulfit auf farblos. Die anfangs grüne oder schwärzliche Farbe der Lösung wird später violett und schlägt schliesslich durch einen blauen oder röthlichen Uebergangston in farblos um. War zu viel Jodkalium zugegen, so tritt an Stelle der blauen Reaction eine entschieden rothe Färbung auf, deren Uebergang in farblos weniger scharf ist. Das meist obenauf schwimmende, gelb bis braun

[1]) Bd. II, S. 454 dieses Werkes.

[2]) Ebenda, S. 452.

gefärbte Harz beeinträchtigt im Allgemeinen nicht die Schärfe des Farbenwechsels; nur bei Drachenblut bleibt die Flüssigkeit ziegelroth, bei Gummigutt blassgrün.

Gleichzeitig mit der Titrirung der Probe ermittelt man den Gehalt der Jodlösung. Man erfährt hieraus die Menge Jod, welche zu Beginn der Arbeit in der zum Versuch verwendeten Menge derselben vorhanden war. Die Differenz beider Bestimmungen liefert, in Procenten ausgedrückt, die Jodzahl.

Sind die Harze in Weingeist oder Terpentinöl gelöst, so destillirt man durch Einleiten von Wasserdampf das Lösungsmittel völlig ab. Das zurückbleibende Harz, in derselben Weise untersucht, zeigt fast immer eine niedrigere Säurezahl und Köttstorfer'sche Zahl, weil ein Theil der Säure in's Destillat übergegangen ist. Die Jodzahlen sind zuweilen höher.

R. Williams (Chem. N. 58 S. 224), welcher vorstehende Arbeit anscheinend nicht kennt, bestimmte die Gesammtmenge des aufgenommenen Kalis durch halbstündiges Kochen der Probe mit halbnormaler alkoholischer Kalilauge und Zurücktitriren des Ueberschusses mit halbnormaler Salzsäure und Phenolphtaleïn. (Die Zahlen, mit 10 multiplicirt, entsprechen somit den Köttstorfer'schen Zahlen.) Zur Bestimmung der Säure wurde mit starkem Alkohol gekocht und mit halbnormaler Kalilauge titrirt. Der Gewichtsverlust beim Trocknen wurde durch Erwärmen auf 100° bestimmt. Die Hübl'sche Jodzahl wurde in bekannter Weise gefunden.

Wir lassen nun nachstehend die von v. Schmid und Erban (l. c.) aufgestellte Tabelle (I) und die von Williams (l. c.) bekannt gegebene Tabelle (II) folgen.

Tabelle I.

Harz	Säurezahl	Köttstorfer'sche Zahl	Jodzahl	
			mit Rückstand	ohne Rückstand
Kolophonium (inländ.)	146·5	168·2	—	116·8
Sandarac	141·4	174·4	—	66·8
Benzoë	136·3	164·7	—	57·4
Storax	130·6	205·6	64·7	58·6
Kopal von Angola, weiss, geschmolzen	93·6	118·8	44·9	41·6
Gummigutt	81·2	—	70·9	70·0
Venetianischer Terpentin	70·1	102·6	—	145·3
Schellack braun	65·1	213·3	8·3	6·0
Schellack orange	60·0	211·6	—	0
Mastix	64·5	93·8	64·4	53·2
Dammar	33·0	47·1	63·6	64·1
Kopal von Angola, roth, geschmolzen	30·5	110·7	34·8	22·3
Elemi	22·3	25·1	—	85·1
Drachenblut	—	—	72·4	55·5
Kopal von Angola, roth	—	148·0	—	—

Harz	Säurezahl	Köttstorfer'sche Zahl	Jodzahl mit Rückstand	Jodzahl ohne Rückstand
Bernstein	—	145·0	—	—
Kopal von Angola, weiss	—	132·2	—	—
Kopal von Zanzibar	—	92·4	—	—
Bernstein, geschmolzen	0	38·2	4·8	3·3
Kopal von Zanzibar, geschmolzen	0	36·8	12·6	7·6
Asphalt	0	8·1	22·2	3·5

Tabelle II.

	Ges. Kaliaufnahme	Kali z. Neutral. d. freien Säure	Jodaufnahme	Trockenverlust
Bernstein	8·68	1·54	62·10	1·05
Anime, Zanzibar	7·36	1·82	135·25	0·48
Arab. Gummi	8·40	0·84	0·51	8·13
- -	5·67	0·28	0	11·32
- -	8·97	0·22	0	12·44
Asphalt, syrischer	2·37	0·89	54·08	2·24
Benzoë	14·84	9·80	76·45	4·66
Kopal, Manilla	18·41	13·16	137·79	0·79
- Borneo	17·67	14·14	138·04	2·24
- Singap.	19·41	12·88	123·31	2·41
- ger., Sierre Leone	12·90	8·40	138·04	0·91
- roh - -	13·85	7·28	133·35	1·04
- - Accra	13·16	4·62	121·66	1·48
- weiss, Angola	13·30	5·74	129·66	0·57
- rein roth -	13·62	6·02	136·90	0·40
- unbek.	12·22	5·74	142·24	0·98
Dammar Batavia	3·64	2·24	117·67	0·33
- unbek.	3·11	2·66	142·24	0·85
- -	4·07	2·10	130·24	0·71
Drachenblut unbek.	15·34	1·12	98·42	9·34
Elemi -	2·86	1·57	175·39	3·50
Mastix -	7·34	5·04	158·62	0·97
- -	7·91	5·60	159·00	1·46
Kolophonium raffin.	18·74	17·92	115·31	0·13
- -	19·57	17·78	114·80	0·14
- ordinär	17·64	16·94	112·01	0·32
- -	19·01	16·66	113·28	0·34
Sandarac unbek.	15·54	15·40	—	1·88
- -	15·70	14·56	134·30	1·44
Senegal -	10·42	0·28	5·59	23·70
Schellack mittel	20·33	6·30	24·62	1·06
- Garnet	21·26	5·60	28·70	0·72
- f. Orange	20·64	6·44	17·52	1·23
- gut IIa.	21·07	4·76	20·40	0·88
- hell IIa.	21·14	5·60	19·81	1·01
- gering IIa.	19·41	5·74	19·05	1·41
Traganth unbek.	11·05	0·14	0	16·86
- -	11·98	0·14	1·16	13·52

Darnach ist Senegalgummi leichter von arabischem Gummi zu unterscheiden (vgl. auch S. 559). Für Dammar und Elemi ist besonders die Köttstorfer'sche Zahl wichtig.

Zum Nachweise von Fichtenharz empfiehlt Morawski[1]) die von Storch[2]) für Harzöl angewendete Reaction[3]): Löst man eine kleine Menge von Harz in Essigsäureanhydrid unter gelinder Erwärmung, kühlt ab und lässt dann vorsichtig am Rande des Probirgläschens einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure herabfliessen, so entstehen tief roth- bis blauviolette Färbungen, welche aber bald verschwinden, wobei die Farbe der Flüssigkeit eine braungelbe wird und letztere gleichzeitig eine deutliche Fluorescenz annimmt. Diese Reaction erfolgt auch bei sehr geringen Mengen von Harz und ist noch als schwach violettrothe Färbung erkennbar, wenn man 1 mg Harz in 5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst hat. Es ist dann aber nothwendig, die Reaction sehr vorsichtig anzustellen und nur einen kleinen Tropfen Schwefelsäure langsam vom Rande des Glases herabfliessen zu lassen und mit trockenem Proberöhrchen zu arbeiten.

Anhang.

a) Siegellack. Bekanntlich wird dasselbe aus Kolophonium und Schellack unter Zusatz färbender und gewichtsvermehrender Stoffe (siehe weiter unten), welche zugleich das zu rasche Abfliessen verhindern sollen, hergestellt. Die feineren Sorten Siegellack enthalten Schellack und Kolophonium in ziemlich gleichen Gewichtsverhältnissen (siehe unten die Analysen), bei den schlechteren Sorten überwiegt das Kolophonium oft sehr bedeutend.

Das Kolophonium sowohl wie der Schellack sind desto besser, je hellfarbiger sie sind. Im Handel findet sich blonder, brauner und schwarzer, sowie gebleichter, weisser Schellack. Letzterer gelangt in gezogenen, spiralförmig gedrehten Stangen zum Verkaufe. Nach Simon und Friderici[4]) ist der beste weisse Schellack durch die ganze Masse weiss, der geringere im Bruche gelblich. Er verliert theilweise seine Löslichkeit im Weingeist, so dass er sich selbst gepulvert und in starkem Alkohol nur theilweise löst, ein Theil aber nur aufquillt und in der Lösung als weisse Flocken schwimmt.

Die Analyse des Siegellacks wird nach C. Mangold[5]) folgendermaassen ausgeführt. 5 g der gepulverten Probe kocht man in einem 250 ccm-

[1]) Mitth. techn. Gew.-Mus. **1888**, 13 und Bd. II, S. 473 dieses Werkes.

[2]) Ber. chem. Ind. Oesterr. **1887**, 93 und Bd. II, S. 464 dieses Werkes.

[3]) Mitgetheilt in dem oben erwähnten Fischer'schen Referate (Z. angew. Ch. **1889**, 37). Diese Reaction eignet sich auch sehr gut zur raschen Erkennung der Harzleimung von Papieren.

[4]) „Materialienkunde", (Lahr) **1884**, 251.

[5]) Z. angew. Ch. **1892**, 75.

Kolben mit 150 ccm Weingeist auf dem Wasserbade aus, lässt erkalten, füllt bis zur Marke an, mischt, lässt vollständig absitzen, hebt 50 ccm mit der Pipette aus und bestimmt in bekannter Weise die Jodzahl (vgl. S. 1057 dieses Bandes und S. 452 des zweiten Bandes). Man kann im Mittel die Jodzahl des Kolophoniums zu 115, die des Schellacks zu 6 annehmen und aus der Jodzahl des Harzgemisches auf das Gewichtsverhältniss der beiden Harze einen Schluss ziehen (siehe die unten folgende Berechnung).

Der in Alkohol unlösliche Theil wird auf ein tarirtes Filter gebracht, bei 110° getrocknet und gewogen. Er enthält zumeist Kreide oder Magnesia, gebrannten Gyps, Zinkweiss, Barytweiss, auch Porzellanerde und Kieselguhr; als rothfärbende Bestandtheile bei den feineren Sorten Zinnober, bei geringeren Eisenoxyd oder Mennige und als schwarzfärbenden Bestandtheil Schwärze.

Der Gesammtharzgehalt ergiebt sich aus der Differenz.

Mangold theilt folgendes Beispiel mit: 5 g der Probe 1 (siehe folg. Tabelle) hinterliessen 1,74 g Rückstand oder 34,8 Proc., somit enthält die Probe 3,26 g oder 65,2 Proc. Harz. 50 ccm der alkoholischen Lösung absorbirten 0,4309 g Jod, demnach 250 ccm 2,5145 g Jod, woraus sich die Jodzahl 66,1 berechnet. Bezeichnet i die gefundene, i′ die Jodzahl des Kolophoniums, i″ die des Schellacks, ferner k den Gehalt an Kolophonium, s den Gehalt an Schellack, so ist:

$$i = \frac{k \cdot i'}{100} + \frac{s \cdot i''}{100}.$$

In unserem Beispiele ist $i = 66{,}1$; $i' = 115$ und $i'' = 6$ und $s = 100 - k$, somit

$$k = 100\,\frac{i - i''}{i' - i''} = 55{,}1.$$

Das Harz besteht demnach aus 55,1 Th. Kolophonium und 44,9 Th. Schellack; somit das Siegellack aus 34,8 Proc. unlöslichem Rückstand, 35,9 Proc. Kolophonium und 29,3 Proc. Schellack.

Sorte	Jodzahl des Harzes	In Alkohol unlöslich	Im Harzantheil	
			Kolophonium	Schellack
Selbst bereitete Mischung aus gleichen Theilen Kolophonium und Schellack	59·5	—	49·1	50·9
1. Siegellack roth, bessere Sorte	66·1	34·8	55·1	44·9
2. - - schlechte - , Postlack	114·1	32·7	98·5	1·5
3. Siegellack schwarz, feine Sorte	50·5	16·6	41·0	59·0

b) Die Lacke (Firnisse)[1]) sind Lösungen von Harzen in Oelen oder Weingeist, welche bestimmten Gegenständen (Wagen, Blechwaaren, Holz-, Buchbinder-, Lederarbeiten u. dgl.) entweder einen dünnen schützenden Ueberzug oder eine glänzende Oberfläche verleihen sollen. Man unterscheidet zwischen Oel- oder fetten Lacken und Weingeistlacken. Erstere sind Lösungen von Harzen (Asphalt, Bernstein, Dammarharz, Kopal) in Leinöl[2]) und Terpentinöl. Letztere sind Lösungen von Harzen (Schellack, Kopal, Mastix, Dammarharz, Gummigutt, Anime) in starkem, wenigstens 92proc. Weingeist.

Für Oellacke ist das Verhältniss der drei genannten Bestandtheile, je nachdem der Lack langsam oder schnell trocknend, fett oder mager werden soll, etwa 10 Th. Harz, 20—30 Th. Leinöl[3]) und 25—30 Th. Terpentinöl.

Es ist zu beachten, dass einige Harze in sehr verschiedenen Sorten in den Handel kommen, so dass man beispielsweise mit Kopal (dessen Handelswerth von $^1/_2$—9 M. pro 1 Kilo variiren kann) die billigsten wie auch die theuersten Lacke herstellen kann. Die beste Sorte Kopal kommt aus Zanzibar.

Nach Simon und Friderici (l. c.) ist der beste Oellack derjenige, welcher sich gut verstreichen lässt, den darunter befindlichen Farbenton nicht oder wenig verändert, nicht zu langsam trocknet, bei den Witterungseinflüssen und den vorkommenden Temperaturveränderungen am längsten hohen Glanz behält und keine Risse bekommt. Von wesentlichem Einflusse auf die Güte des Lacks ist das Alter desselben, die kürzeste Zeit für das ruhige Lagern des Lacks ist zwei Jahre.

Gute Weingeistlacke sollen festhaften, schnell trocknen, eine glänzende Oberfläche bilden, nicht sehr spröde sein und den Glanz lange behalten.

---

[1]) Vergl. Simon und Friderici, „Materialienkunde“ (Lahr) **1884**, 252.

[2]) Dieses bleibt bei Herstellung von Dammarlack ganz weg.

[3]) Dasselbe muss mindestens einige Jahre alt sein.

Die Bodenanalyse.

Von

Dr. Aug. Morgen.

I. Assistent an der agriculturchemischen Versuchs-Station zu Halle a. S.

I. Werth und Nutzen der Bodenanalyse.

Die exacte Methode der Bodenuntersuchung datirt seit Anfang der vierziger Jahre, wo Liebig in der ihm eigenen klaren und überzeugenden Weise es ausgesprochen hatte, dass die Pflanze ihre Nahrung aus der Atmosphäre und dem Boden entnehme und dass eine Vegetation nur dann auf einem Boden möglich sei, wenn dieser die Aschenbestandtheile der Pflanze enthalte. Es war leicht erklärlich, dass man sich zunächst einseitig auf die chemische Bodenanalyse warf und auf Grund der Liebig'schen Lehre aus dem gefundenen Gehalt eines Bodens an Pflanzennährstoffen dessen Fruchtbarkeit direct beurtheilen wollte.

Bald fand man indessen, dass man den Werth der chemischen Bodenanalyse überschätzt hatte und dass die Fruchtbarkeit eines Bodens nicht allein von seinem Gehalt an Pflanzennährstoffen, sondern noch von einer grossen Reihe anderer Factoren abhänge. In Folge dieser Erkenntniss entwickelte sich nun zunächst die mechanische und späterhin die physikalische Bodenanalyse.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass aber auch die eingehendste Untersuchung des Bodens nicht als directer Maassstab für die Fruchtbarkeit desselben verwerthet werden kann. Dagegen vermag die mit Sachkenntniss ausgeführte Bodenanalyse in Verbindung mit dem Vegetationsversuch und dem im grossen Maassstabe ausgeführten Feldversuch wichtige Aufschlüsse über den Zustand der Fruchtbarkeit des Bodens, sowie Fingerzeige für die zweckmässigste Anwendung der Düngemittel zu geben. In diesem Falle ist die Bodenanalyse ein ganz unentbehrliches Hilfsmittel.

Da die im Boden enthaltenen Pflanzennährstoffe sich in einem sehr verschiedenen Zustande der Löslichkeit befinden, so ist es einleuchtend,

dass das Resultat der Bodenanalyse in hohem Grade abhängig sein muss von der Art der Lösungsmittel, welche man in Anwendung bringt. Ein gleichmässiges Verfahren bei der Analyse des Bodens ist daher zur Erlangung allgemein vergleichbarer Resultate ein unbedingtes Erforderniss. Namentlich muss in folgenden Punkten absolute Uebereinstimmung der angewendeten Methoden stattfinden:

1. Die Art und Weise der Probenahme.
2. Die Vorbereitung der Bodenprobe zur Analyse.
3. Das Verfahren bei der mechanischen Analyse.
4. Die Methode der Bestimmung des Absorptionscoëfficienten.
5. Die Herstellung der Auszüge, in denen die Bestimmung der einzelnen Bestandtheile ausgeführt wird.

Es ist E. Wolff's grosses Verdienst, die Nothwendigkeit einheitlicher Methoden bei der Bodenuntersuchung hervorgehoben zu haben. Seinen im Jahre 1864 von der Wanderversammlung deutscher Agriculturchemiker zu Göttingen mit wenigen Modificationen acceptirten „Entwurf zur Bodenanalyse“[1]) hat er späterhin in seiner „Anleitung zur chemischen Untersuchung landwirthschaftlich wichtiger Stoffe“[2]) erweitert und vervollkommnet[3]). Neuerdings hat Wolff eine Reform der Bodenanalyse angeregt. Auf seine Veranlassung ist Seitens des Verbands der Versuchsstationen des Deutschen Reichs eine Commission zur Berathung dieser Frage zusammengetreten. Dieselbe hat in einer zu Bremen abgehaltenen Sitzung[4]) Beschlüsse über die wichtigsten Punkte gefasst, welche bis auf

[1]) Landw. Vers.-Stat. Bd. VI, S. 141 und Z. anal. Ch. **3**, 85.

[2]) 2. Aufl. Stuttgart 1867 und 3. Aufl. Berlin 1875.

[3]) Auch Knop und Grandeau haben beachtenswerthe Vorschläge zur Ausführung von Bodenanalysen gemacht. Ersterer hat hierbei den rein wissenschaftlichen Zweck im Auge. („Bonitirung der Ackererde.“ 2. Aufl. Leipzig 1872.) Letzterer giebt in seinem „Handbuch für agriculturchemische Analysen“ (Berlin 1879 und 1884) keine vollständige Bodenanalyse, sondern ein abgekürztes Verfahren, da er eine verhältnissmässig geringe Anzahl von Bestimmungen in allen Fällen für ausreichend hält. Inwieweit sein von Wolff in vielen wesentlichen Punkten abweichendes Verfahren den Vorzug verdient, muss dahingestellt bleiben. Die grössere Einfachheit des Grandeau'schen Verfahrens ist kein besonderer Vorzug, da auch das Verfahren Wolff's in jedem einzelnen Falle beliebig vereinfacht werden kann. Von grossem Werthe sind dagegen in dem Werke Grandeau's mehrere vorzügliche, vorher noch nicht bekannte Methoden zur Bestimmung einzelner Körper. Neuerdings hat auch Wahnschaffe eine Anleitung zur wissenschaftlichen Bodenuntersuchung veröffentlicht. (Berlin, bei Paul Parey, 1887.)

[4]) Protokoll der dritten allgemeinen Versammlung des Verbandes landwirthschaftlicher Versuchs-Stationen im deutschen Reiche zu Bremen am 18. und 19. September 1890. Landw. Versuchs-Stationen Bd. 38, S. 281 ff.

Weiteres maassgebend für Bodenanalysen sein müssen. Wir werden uns im Nachfolgenden an diese Beschlüsse resp. an die älteren Vorschläge Wolff's halten.

II. Die Probenahme.

Dieselbe ist eine sehr wichtige Operation, auf welche grosse Sorgfalt verwendet werden muss. Im Allgemeinen verfährt man so, dass man ein Loch mit senkrechten Wänden und möglichst horizontaler Bodenfläche von 30—50 cm im Quadrat aussticht, dann von einer Seitenwand einen durchweg gleich dicken Abstich macht und diesen als Probe verwendet[1]). Die Tiefe, bis zu welcher man die Probe nimmt, richtet sich nach der Tiefe der Ackerkrume; man entnimmt die Probe durch die ganze Schicht der Ackerkrume. Als solche bezeichnet man diejenige Erdschicht, welche vom Pfluge durchbrochen wird und welche sich durch ihre physikalische Beschaffenheit — Farbe, Lockerheit, Humusgehalt — vom Untergrund gewöhnlich deutlich abzeichnet.

Handelt es sich darum, nur ein kleines, eng begrenztes Stück eines Feldes, welches sich vielleicht durch Unfruchtbarkeit oder auch durch besondere Fruchtbarkeit auszeichnet, zu untersuchen, so wird es genügen, eine Probe in der eben bezeichneten Weise zu nehmen. Soll die Untersuchung dagegen Aufschluss über die Beschaffenheit des ganzen Feldes geben, so nimmt man solche Proben (eine möglichst gleichmässige Bodenbeschaffenheit vorausgesetzt) an 3, 5, 9, 12 oder mehr verschiedenen, in gleicher Entfernung von einander gelegenen Stellen. Die Einzelproben werden entweder getrennt untersucht, oder, wenn es sich um Feststellung eines Durchschnittswerthes handelt, sorgfältig gemischt und von jeder Probe ein geeignetes Quantum (ca. 5 kg) zur Untersuchung verwendet.

Ist es angezeigt, auch den Untergrund einer Untersuchung zu unterwerfen, so erweitert man das zur Entnahme der Ackerkrumeprobe hergestellte Loch, um in gleicher Weise auch die Probe aus dem Untergrund zu entnehmen. Es genügt, dieselbe ebenso tief zu entnehmen, wie die Tiefe der Ackerkrume ist.

Für die richtige Auslegung der Analysenresultate sind an Ort und Stelle bei der Probenahme gemachte Notizen über die äussere Beschaffenheit des Ackers u. s. w. von grossem Nutzen und oft ganz unentbehrlich. In den meisten Fällen genügen folgende Notizen:

1. Tiefe der Ackerkrume.

---

[1]) Sehr zweckmässig zur Probenahme ist auch ein löffelförmiger, eiserner Bohrer von etwa 8—10 cm Breite und entsprechender Länge. Man erhält mit demselben zwar nur eine kleine Probe, dafür ist aber die Ausführung der Probenahme so einfach und bequem, dass man an einer sehr grossen Anzahl Stellen Proben entnehmen kann und auf diese Weise eine gute Durchschnittsprobe erhält.

2. Beschaffenheit des Untergrundes, falls man von diesem keine Probe entnommen hat.

3. Art der Bestellung, Fruchtfolge, Art und Menge der Düngung.

4. Höhe der Ernteerträge in den voraufgegangenen Jahren.

5. Urtheile des praktischen Landwirthes über die Beschaffenheit des Bodens, seine Ertragsfähigkeit im Allgemeinen oder für einzelne Früchte.

6. Ob Drainage oder Berieselung vorhanden ist, resp. Beschaffenheit des Drain- oder Rieselwassers.

7. Beschaffenheit des Bodens nach anhaltender Dürre oder Regenzeit; ob derselbe schnell austrocknet, dabei sehr hart wird etc.

8. Ob der Boden sich leicht oder schwer bearbeiten lässt.

III. Die Vorbereitung der Probe.

Die dem Acker entnommene Probe wird im Trockenschrank bei 40 bis 50° so lange getrocknet, bis die Erde beim Reiben zwischen den Fingern sich nicht mehr zu Klümpchen zusammenballt, sondern sich leicht zerdrücken lässt. Alsdann lässt man die Erde mindestens 24 Stunden, in einer dünnen Schicht ausgebreitet, an der Luft liegen, damit sie soviel Feuchtigkeit wieder aufnimmt, als sie unter diesen Umständen vermag. In diesem lufttrockenen Zustande wird die Probe gewogen. Hierauf entfernt man aus derselben die grösseren Steine durch Aussammeln oder besser mittelst eines grobmaschigen Siebes, spült dieselben mit Wasser gut ab, trocknet und wägt sie, stellt ihre mineralogische Beschaffenheit fest und kann dieselben dann auch nach ihrer ungefähren Grösse (Faust-, Ei-, Wallnuss-, Haselnuss-, Erbsengrösse) sortiren und das Gewicht feststellen.

Die von den Steinen befreite lufttrockene Erde wird durch Zerdrücken mit den Händen oder in einer Reibschale, am besten mittelst eines hölzernen Pistills, zerkleinert und auf ein Blechsieb mit 3 mm weiten Löchern gebracht. Etwa auf dem Siebe zurückbleibende Knollen versucht man nochmals durch mässigen Druck zu zerkleinern und wiederholt dieses so lange, als noch etwas durch das Sieb hindurchgeht. Die schliesslich auf dem Siebe zurückbleibenden Steinchen oder Fasern werden mit Wasser abgespült, getrocknet und gewogen. Das durch das Sieb Hindurchgegangene wird als Feinboden bezeichnet und dient zu allen weiteren Untersuchungen. Es wird in verschlossenen Gläsern aufbewahrt. Sämmtliche Analysenresultate sind auf den bei 100° C. getrockneten Boden zu berechnen.

IV. Die mechanische oder Schlämm-Analyse.

Die Kenntniss des Gehaltes des Bodens an feinerdigen und gröberen (skelettartigen) Bestandtheilen[1]) ist aus folgendem Grunde sehr wichtig.

[1]) Der Ausdruck „skelettartige Bestandtheile“ wird von Knop, der den Bau des Bodens mit dem des Thierkörpers vergleicht, gebraucht.

Die Feinerde (Thon) ist zwar in chemischer Beziehung als die Trägerin der Fruchtbarkeit anzusprechen, da sie alle Pflanzennährstoffe in reichlicher und in einer den Pflanzenwurzeln zugänglichen Form enthält, dagegen ist sie von ungünstiger physikalischer Beschaffenheit, denn sie ist undurchlassend für Wasser und nach dem Eintrocknen auch undurchdringlich für Luft; auch besitzt sie ein sehr hohes Wasserfassungsvermögen und verändert durch Aufnahme und Abgabe von Wasser ihr Volumen sehr bedeutend. Alle diese für die Fruchtbarkeit eines Bodens ungünstigen Eigenschaften der Feinerde können vermindert oder vollkommen beseitigt werden durch Beimengung der gröberen, skelettartigen Theile.

Nach Wagner's Vorschlag sind für die mechanische Analyse folgende Siebe zu verwenden:

1. Das Florsieb No. 16 von Ehrhardt & Metzger in Darmstadt, seitlich gemessen 0,09 mm, diagonal gemessen 0,11 mm.

2. Das Messingdrahtsieb No. 100 von Kahl in Hamburg, seitlich gemessen 0,14—0,17 mm, diagonal gemessen 0,22—0,24 mm.

3. Das Messingdrahtsieb No. 50 von Kahl in Hamburg, seitlich gemessen 0,35—0,39 mm, diagonal gemessen 0,45—0,50 mm.

4. Gebohrte Messingsiebe von 1, 2 und 3 mm weiten Oeffnungen.

Die Ausführung der mechanischen Bodenanalyse geschieht nach den Beschlüssen der Commission wie folgt:

500 g Boden werden in eine Porzellanschale gebracht, mit ca. 1 Liter Wasser übergossen und unter öfterem Umrühren im Wasserbade stehen gelassen; nach ungefähr zwei Stunden bezw. wenn der Boden soweit durchweicht ist, dass er mit Hilfe eines Pinsels durch die Siebe gewaschen werden kann, wird die Sieboperation in der Weise vorgenommen, dass man zunächst das unter 3. aufgeführte Sieb No. 50 über eine Schale mit Wasser hält, den aufgeweichten Boden einschüttet, das Sieb dann einige Centimeter tief unter Wasser taucht und den Boden mittelst des Pinsels zerrührt. Nach beendeter Operation wird der Siebrückstand mit reinem Wasser abgespült und getrocknet. Das Siebproduct wird unter Aufrühren und schliesslichem Nachspülen mit Wasser in das Sieb No. 100 gebracht und wie oben behandelt, worauf das jetzt erhaltene Siebproduct portionsweise in das unter 1. aufgeführte Florsieb gebracht und vorsichtig durchgewaschen wird. Das Siebproduct wird bei 100° C. getrocknet und gewogen oder auch indirect durch Verlustrechnung bestimmt. Sämmtliche Siebrückstände werden bei 100° C. getrocknet und gewogen. Wird eine noch weitere Scheidung der gröberen Korngrössen für nöthig erachtet, so kann dies durch trocknes Absieben des in Sieb No. 50 verbleibenden Rückstandes mittelst gebohrter Siebe von 1, 2 und 3 mm Lochweite bewirkt werden.

Für die Siebproducte resp. Siebrückstände werden folgende einheitliche Bezeichnungen empfohlen:

Durch das 3 mm-Sieb wird der Boden zerlegt in Steine und Feinboden. Der letztere zerfällt in:

Steinkies = Product vom 3 mm-Sieb und Rückstand im 2 mm-Sieb.

Grobkies = Product vom 2 mm-Sieb und Rückstand im 1 mm-Sieb.

Feinkies = Product vom 1 mm-Sieb und Rückstand im Messingdrahtsieb No. 50.

Grobsand = Product vom Messingdrahtsieb No. 50 und Rückstand im Messingdrahtsieb No. 100.

Feinsand = Product vom Messingdrahtsieb No. 100 und Rückstand im Florsieb No. 16.

Staub = Product vom Florsieb No. 16.

Der Staub kann weiter zerlegt werden in „Staubsand“ und „Thon“[1]).

Zur Bestimmung des Thones wird von der Commission der von Wagner modificirte Kühn'sche Schlämmcylinder zur Prüfung empfohlen. Der Cylinder hat eine Weite von 8 cm, eine Höhe von 30 cm und ist mit einem bis auf den Boden reichenden, verschiebbaren Ausflussrohr versehen, welches unten etwas aufgebogen ist. Geschlossen ist der Cylinder mit einer Metallkappe, durch welche ausser dem erwähnten Ausflussrohr noch ein rechtwinklig gebogenes Rohr hindurchgeht, welches dazu dient, durch Anblasen den Ausflussheber in Thätigkeit zu setzen.

Man bringt 50 g Staub in den Cylinder, füllt mit destillirtem Wasser auf, schüttelt gut durch und lässt 30 Minuten stehen. Hierauf wird der Deckel mit dem Ausflussrohr aufgesetzt, das Wasser durch Anblasen in die Heberröhre gehoben und abgezogen. Diese Operation wird in gleicher Weise so oft wiederholt, bis das über dem Bodensatz stehende Wasser nach dem Durchschütteln fast klar ist. Der schliesslich vorhandene Bodensatz — Staubsand — wird in derselben Weise wie der Rückstand der oben beschriebenen verschiedenen Siebe bei 100° C. getrocknet und gewogen[2]).

Durch die mechanische Analyse zerlegt man selbstverständlich den Boden immer nur in Gruppen, welche wohl aus ihrer Grösse oder ihrem hydraulischen Werthe nach gleichartigen Bestandtheilen bestehen, nicht aber in Gruppen, welche qualitativ, also ihrer Natur nach gleichartige Be-

[1]) Zur Zerlegung des „Staubs“ sind zahlreiche Schlämmapparate in Vorschlag gebracht. Die gebräuchlichsten sind die Apparate von Schöne, Julius Kühn, Knop und Wolff; dieselben sind in der zweiten Auflage dieses Werkes eingehender besprochen.

[2]) Der Apparat wird von der Firma Ehrhardt und Metzger in Darmstadt geliefert.

standtheile enthalten. Hauptsächlich handelt es sich hier um eine Trennung der feinsten Bodentheilchen in Kalk, Thon und Sand. Ein Verfahren zu einer solchen Trennung hat Schlösing[1]) ausgearbeitet. Wir können hier nur auf dasselbe aufmerksam machen.

V. Die physikalische Analyse.

Eine physikalische Bodenuntersuchung wird nur selten vom analytischen Chemiker verlangt werden. Es hat dies seinen doppelten Grund. Wir besitzen zwar jetzt für viele physikalische Prüfungen des Bodens an und für sich gute Methoden, deren Werth aber sehr dadurch verliert, dass es ganz unmöglich ist, die Bodenarten zur Untersuchung im Laboratorium in derselben Art der Zusammenlagerung zu verwenden, welche sie in der Natur zeigen. Es kann desshalb die Untersuchung niemals ein wahres, oft nicht einmal ein vergleichendes Bild von der physikalischen Beschaffenheit des Bodens geben, wie dieses z. B. bei der Bestimmung der Wassercapacität und des Volumengewichtes ganz besonders der Fall ist.

Andererseits aber besitzt der praktische Landwirth gerade für die Beurtheilung der physikalischen Eigenschaften des Bodens viel mehr Anhaltspunkte als für die Beurtheilung der chemischen Zusammensetzung desselben. Jeder Landwirth kennt seinen Boden in dieser Hinsicht ziemlich genau. Er weiss, ob der Boden kalt oder warm, ob er nass oder trocken, ob er durchlassend, ob er leicht oder schwer ist und ob er leicht oder schwer sich bearbeiten lässt. Dieses Alles giebt ihm oft besseren Aufschluss über die physikalische Beschaffenheit seiner Felder, als die eingehendste Untersuchung im Laboratorium es zu thun im Stande ist.

Von allen physikalischen Eigenschaften dürfte nur die Bestimmung der Absorption auch für den Landwirth von Werth sein, weil zur Beurtheilung der Absorptionsfähigkeit die praktische Erfahrung nicht ausreicht und weil nach Knop's Ansicht gerade die Absorption als beste Bonitirungsmethode anzuerkennen ist.

Die Bestimmung des Absorptionscoëfficienten. Unter Absorption versteht man bekanntlich die Eigenschaft der Ackererde, aus Lösungen von Pflanzennährstoffen die letzteren in der Weise aufzunehmen und zu binden, dass dieselben der Erde durch Wasser nicht wieder entzogen werden können. Die Absorption ist für die Fruchtbarkeit von höchster Wichtigkeit, denn sie ist es, welche durch temporäre Unlöslichmachung der

[1]) C. r. **1874**, Bd. 78, No. 18, S. 1276. Vergl. auch Biedermann's Centralbl. **1874**, Bd. 6, S. 83. Ausführlich ist diese Methode auch besprochen in Grandeau's Handbuch der agriculturchemischen Analyse, Berlin 1879, 47.

Pflanzennährstoffe diese vor dem Auswaschen schützt und damit erst eine rationelle Fruchtfolge und Düngung möglich macht.

Der Boden verhält sich jedoch den verschiedenen Pflanzennährstoffen gegenüber in Bezug auf die Absorption sehr verschieden. Von den Basen wird das Kalium und Ammonium in bedeutendem Maasse absorbirt, für Natrium ist die Absorption schon weit geringer, noch mehr ist dieses beim Magnesium der Fall, und das Calcium wird nur von an gewissen Humusstoffen reichen Böden absorbirt. Von den Säuren wird ausser Kieselsäure, deren Absorption jedoch eine sehr wechselnde ist und die als Pflanzennährstoff auch weniger in Betracht kommt, nur die Phosphorsäure absorbirt. Will man daher das Absorptionsvermögen eines Bodens feststellen, so genügt es, da auch das Natrium als Pflanzennährstoff von keiner Bedeutung ist, dasselbe gegen die Lösungen von Kalium, Ammonium und Phosphorsäure zu ermitteln.

Zur Bestimmung des Absorptionscoëfficienten lässt man den Boden mit einer Lösung des betreffenden Nährstoffes von bekannter Concentration einige Zeit in Berührung. Hierauf stellt man abermals die Stärke der angewendeten Nährstofflösung fest und erfährt so aus der Differenz diejenige Menge, welche der Boden absorbirte und, indem man diese auf 100 Th. Boden berechnet, den Absorptionscoëfficienten.

Nach der allgemein üblichen Methode wird der Boden mit der Salzlösung in einem Kölbchen digerirt. Da die Absorptionsgrösse abhängig ist von dem Verhältniss zwischen der Menge des Bodens und derjenigen der Salzlösung, ferner von der Concentration der letzteren und von der Temperatur, so ist es, um vergleichbare Resultate zu erhalten, unbedingt nothwendig, nach einem genau vereinbarten Verfahren zu arbeiten.

Man verfährt desshalb nach E. Wolff in folgender Weise. 125 g des lufttrockenen Bodens werden mit je 500 ccm einer Lösung von Chlorkalium, Chlorammonium und gewöhnlichem Natriumphosphat, welche in 1 Liter $^1/_{10}$ Molekül des betreffenden Salzes in Grammen enthält, 24 Stunden lang unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen. Alsdann filtrirt man durch ein trocknes Filter auf einem mit einer Glasplatte bedeckten Trichter und ermittelt in aliquoten Theilen der filtrirten Flüssigkeiten, deren Volumen oder Gewicht man festgestellt hat, den Gehalt an Kali, Ammonium und Phosphorsäure. Von grossem wissenschaftlichen, aber nur geringem praktischen Interesse ist es, in dieser Flüssigkeit auch den Gehalt an den aus dem Boden gelösten Stoffen festzustellen.

Will man das Verhalten des Bodens gegen eine vollständige Nährstofflösung feststellen, so bereitet man sich eine solche, indem man Kaliumnitrat, Calciumnitrat, Magnesiumsulfat und saures Kaliumphosphat (PO_4H_2K), von jedem Salz $^1/_{50}$ Molekül pro Liter auflöst, 500 ccm dieser Lösung mit 125 g Boden 24 Stunden unter Umschütteln behandelt, alsdann 300—400 ccm

abfiltrirt und hierin die Mengen der sämmtlichen Bestandtheile oder doch jedenfalls die Menge Kalium, Calcium und Phosphorsäure bestimmt.

Man führt die Absorptionsbestimmungen am zweckmässigsten bei einer Temperatur der Lösungen von 17° aus.

Für die Zwecke der Bonitirung genügt es nach Knop[1]), das Absorptionsvermögen des Bodens gegen Ammoniak zu bestimmen. Zu diesem Zwecke werden 50 g der durch ein Sieb mit Maschen von $^1/_4$—$^1/_3$ mm hindurchgegangenen Erde mit 5 g Kreidepulver gemischt. Dieser Zusatz von Kreide ist besonders bei kalkarmen Böden nothwendig und hat den Zweck, die bei der Absorption des Ammoniaks aus dem Chlorammonium frei werdende Salzsäure zu binden. Die Mischung von Boden und Kreide wird alsdann mit 100 ccm einer Salmiaklösung unter öfterem Umschütteln 48 Stunden in Berührung gelassen.

Die Salmiaklösung wird so bereitet, dass sie in 208 ccm 1 g Salmiak = 0,2616 g Stickstoff enthält, welche bei der Zersetzung in Knop's Azotometer genau den Raum von 208 ccm (bei 0° und 760 mm Barometerdruck) einnehmen, so dass also 1 ccm der Lösung auch 1 ccm Stickstoffgas entspricht. Nach der Digestion mit dieser Lösung wird durch ein trockenes Filter filtrirt und in 20 oder 40 ccm des Filtrates der Stickstoff mittelst des Knop'schen Azotometers (S. 68) bestimmt. Aus der Differenz ergiebt sich die Menge Stickstoff, welche aus 100 ccm der Lösung durch 50 g Erde absorbirt wurde und daraus die Menge, welche 100 g Erde absorbiren. Die Zahl, welche diese Menge Stickstoff in Cubikcentimeter ausdrückt, wird als die Absorptionsgrösse bezeichnet und dient als Maassstab für das Absorptionsvermögen verschiedener Erden.

VI. Die chemische Analyse.

Im Grossen und Ganzen haben sich die Agriculturchemiker dahin geeinigt, bei vollständigen Bodenanalysen nach Wolff's Vorschlag die folgenden Lösungsmittel anzuwenden:

1. Kaltes destillirtes Wasser, bis zu $^1/_4$ mit reiner Kohlensäure gesättigt.
2. Salzsäure von 25 Proc. HCl in der Kälte oder Salzsäure von 10 Proc. HCl bei 100° C.
3. Kochende conc. Salzsäure von 1,15 spec. Gewicht (entsprechend etwa 30 Proc. HCl).
4. Heisse conc. Schwefelsäure.
5. Fluorwasserstoffsäure.

Für alle Bodenanalysen aber, welche zur Lösung praktischer Fragen dienen und welche hier also allein in Betracht kommen, kann das Ver-

[1]) Landw. Vers.-Stat. **17**, 85. Vergl. auch Z. anal. Ch. **13**, 101, ferner: Knop, Bonitirung etc., S. 49.

fahren wesentlich vereinfacht werden, und man ist übereingekommen, in solchen Fällen allein die kalte 25 proc. oder die warme 10 proc. Salzsäure als Lösungsmittel zu verwenden. Man geht hierbei von der Annahme aus, dass durch diese Lösungsmittel alle noch zur Ernährung der Pflanze dienenden Stoffe gelöst werden. Nur in seltenen Fällen wird es von Interesse sein, auch noch den Auszug mit heisser conc. Salzsäure näher zu untersuchen[1]).

Zu allen Bestimmungen bei der chemischen Analyse wird der lufttrockene Feinboden verwendet. Ein vorheriges Glühen der Erde zur Entfernung der organischen Substanz ist unzulässig, da hierdurch die Löslichkeit vieler Stoffe verändert wird.

A. Bereitung und Untersuchung der Lösung in kalter 25 proc. oder warmer 10 proc. Salzsäure.

a) Auszug mit kalter 25 proc. Salzsäure.

1 Gewichtstheil des lufttrockenen Feinbodens wird mit 2 Volumtheilen 25 proc. reiner[2]) Salzsäure übergossen und in einer verschliessbaren Flasche unter häufigem Umschütteln 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierbei müssen jedoch die im Boden enthaltenen Carbonate berücksichtigt werden, d. h. man muss eine um so stärkere Salzsäure verwenden, je reicher der Boden an Carbonaten ist, so dass nach Sättigung der Carbonate auf 1 Gewichtstheil des lufttrockenen Bodens stets 2 Volumtheile 25 proc. Salzsäure einwirken.

Zur vollständigen Untersuchung der Lösung empfiehlt es sich, 750 g Feinboden mit 1500 ccm Salzsäure zu behandeln. Nach beendeter Einwirkung decantirt man 1000 ccm = 500 g Boden ab, verdampft im Wasserbade unter Zusatz von einigen Cubikcentimetern Salpetersäure — zur Oxydation des Eisenoxyduls und zur Zerstörung der organischen Substanz — zur Trockne, scheidet die Kieselsäure durch wiederholtes Befeuchten des Rückstandes mit Salzsäure und Trocknen bei 100—105° C. in bekannter Weise ab, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure, füllt mit der abgeschiedenen Kieselsäure zu 1000 ccm auf, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter und bestimmt in dem Filtrat in drei Portionen 1. Eisenoxyd, Thonerde, Mangan, Kalk und Magnesia, 2. Schwefelsäure und Alkalien, 3. Phosphorsäure[3]).

---

[1]) Grandeau empfiehlt in seinem Handbuch f. agriculturchemische Analysen, den Boden statt mit Salzsäure mit heisser conc. oder wenig verdünnter Salpetersäure auszuziehen.

[2]) Die Salzsäure muss frei von Arsen sein, da die Anwesenheit von Arsen die Bestimmung der Phosphorsäure unrichtig ausfallen lassen würde.

[3]) Die Bestimmung der Kieselsäure wird selten von Interesse sein. Will man sie ausführen, so muss die ursprüngliche Bodenlösung klar filtrirt werden.

1. Bestimmung von Eisenoxyd, Thonerde (Mangan), Kalk und Magnesia. Dieselbe wird nach bekannten Methoden ausgeführt. Man verwendet 100 ccm (= 50 g Feinboden) der obigen Lösung und verdünnt dieselben mit etwas Wasser. Die Bestimmung des Mangans ist nur von geringer Wichtigkeit. Wendet man zur Trennung von Eisenoxyd und Thonerde vom Kalk die Acetatmethode (S. 831) an, so wird es in der Mehrzahl der Fälle genügen, den aus Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure bestehenden getrockneten Niederschlag (bei sehr genauen Analysen nach vorheriger Abscheidung geringer Mengen Kieselsäure durch Wiederauflösen in Salzsäure) zu glühen und vom erhaltenen Gesammtgewicht das Gewicht der sub 3 bestimmten Phosphorsäure abzuziehen. Eine etwaige Trennung von Eisenoxyd und Thonerde erfolgt nach bekannten Methoden.

2. Bestimmung der Schwefelsäure und Alkalien. Man verwendet 200 oder 300 ccm der ursprünglichen Lösung, entsprechend 100, resp. 150 g Feinboden. Die wichtigste von diesen Bestimmungen ist die des Kalis.

Man verdünnt mit etwas Wasser, erhitzt zum Sieden und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbariumlösung, die man (zur rascheren Abscheidung des Niederschlages) ebenfalls zum Sieden erhitzt hat. Das Filtrat behandelt man zur Bestimmung der Alkalien nach Abschnitt „Wasser“. Oder man fällt statt mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak mit reiner Kalkmilch in nicht zu grossem Ueberschuss, kocht und filtrirt. Im Filtrat fällt man den Kalk mit oxalsaurem Ammon, glüht gelinde den Trockenrückstand des neuen Filtrates, nimmt mit heissem Wasser auf, filtrirt, macht mit Salzsäure sauer und dampft die Chloralkalien in einer Platinschale ein. Die Bestimmung des Kalis geschieht nach S. 498.

Will man nur das Kali (nicht auch das Natron) bestimmen, so fällt man die Schwefelsäure mit Chlorbarium und verfährt mit dem Filtrate nach einer der beiden soeben angegebenen Methoden, nur dass man die zuletzt erhaltene Lösung der Chloralkalien nicht für sich, sondern unter Zusatz von Platinchlorid bis fast zur Trockene eindampft.

Kommt es bei der Bestimmung des Kalis nicht auf grösste Genauigkeit an, so verfährt man zweckmässig wie folgt: 1. 200 oder 250 ccm der ursprünglichen salzsauren (von der Kieselsäure befreiten) Lösung werden in einen 500 ccm-Kolben gegossen und zum Sieden erhitzt. Durch Chlorbarium wird die Schwefelsäure ausgefällt, nach dem Erkalten zu 500 ccm aufgefüllt und durch ein doppeltes Faltenfilter filtrirt. 300—400 ccm des Filtrates werden in dem 500 ccm-Kolben mit überschüssiger Kalkmilch ge-

Die abgeschiedene Kieselsäure wird abfiltrirt, ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser vereinigt und zu 1000 ccm aufgefüllt. Natürlich kann die Bestimmung der Kieselsäure auch in einer besonderen, kleineren Portion der Bodenlösung ausgeführt werden.

kocht. Nach dem Erkalten füllt man auf, filtrirt und fällt vom Filtrate abermals 300—400 ccm im 500 ccm-Kolben in der Wärme mit oxalsaurem Ammon aus. 300—400 ccm des nunmehr erhaltenen Filtrates werden zur Trockne verdampft, gelinde geglüht und mit wenig Wasser aufgenommen. Man filtrirt durch ein kleines Filter, wäscht aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und dampft mit Platinchlorid ein. Oder 2. 250 ccm der salzsauren, von SiO_2 befreiten Lösung werden in einem 500 ccm-Kolben zum Sieden erhitzt, mit festem Aetzbaryt bis zur alkalischen Reaction versetzt, aufgekocht, abgekühlt, zu 500 ccm aufgefüllt, durch ein trocknes Faltenfilter filtrirt. Vom Filtrat bringt man 300 ccm in den 500 ccm-Kolben, macht mit Salzsäure sauer, erhitzt zum Sieden und fügt verdünnte Schwefelsäure vorsichtig so lange hinzu, bis das Barium eben ausgefällt ist. Eine Spur Schwefelsäure im Ueberschuss ist ohne Nachtheil, ein etwa zugefügter grösserer Ueberschuss muss jedoch mit Chlorbarium beseitigt werden. Bei einiger Uebung ist der Punkt, wo das Barium durch Schwefelsäure gerade ausgefällt ist, leicht zu treffen, so dass man nur Spuren von Barium oder Schwefelsäure in Lösung behält. Nach dem Erkalten wird zu 500 ccm aufgefüllt, durch ein trocknes Faltenfilter filtrirt, vom Filtrat 300—400 ccm zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, Unlösliches durch ein kleines Filter abfiltrirt, ausgewaschen, Filtrat und Waschwasser mit Platinchlorid eingedampft. Diese vereinfachten Methoden liefern brauchbare, wenn auch nicht absolut genaue Resultate, da bei dem öfter wiederholten Auffüllen durch das Volumen der Niederschläge Fehler entstehen.

3. Bestimmung der Phosphorsäure. 100—200 ccm der ursprünglichen, von der Kieselsäure befreiten Lösung verdampft man im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salpetersäure, digerirt einige Zeit damit, nimmt mit heissem Wasser auf, filtrirt von etwa noch ausgeschiedener Kieselsäure ab, fällt das Filtrat mit Molybdänlösung, erhitzt über freier Flamme bis zum Sieden, lässt erkalten und filtrirt[1]). Im Uebrigen verfährt man nach S. 574.

Noch einfacher und bei Einhaltung der Vorschriften mit derselben Genauigkeit wie nach der Molybdänmethode kann die Phosphorsäure auch nach der Citratmethode bestimmt werden. Man dampft 100—250 ccm der von Kieselsäure befreiten oder auch der ursprünglichen salzsauren Lösung unter Zusatz von etwas Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salpetersäure, fügt 50 ccm concentrirte Schwe-

[1]) Beim Fällen muss die Magnesiamixtur tropfenweise zugesetzt werden, alsdann fügt man 25 ccm verdünntes Ammoniak hinzu und filtrirt nach 2 Stunden ab. Ein Zusatz von mehr Ammoniak und ebenso ein längeres Stehen als 2 Stunden lässt nach den analytischen Ergebnissen neuerer Versuche die Bestimmung der Phosphorsäure zu hoch ausfallen.

felsäure hinzu, erhitzt 30 Minuten auf dem Sandbade bis nahe zum Sieden[1]), füllt nach dem Erkalten zu 500 ccm auf, filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter und bestimmt in 100 ccm des klaren Filtrats die Phosphorsäure nach der Citratmethode, wie S. 576 angegeben

b) Auszug mit warmer 10 proc. Salzsäure.

Man lässt auf 1 Gewichtstheil des lufttrocknen Bodens 2 Volumtheile 10 proc. Salzsäure — unter Berücksichtigung der im Boden enthaltenen Carbonate — unter häufigem Umschütteln 3 Stunden lang auf dem Wasserbade einwirken.

Da das Abfiltriren und Auswaschen des Ungelösten sehr zeitraubend ist, verfährt man zweckmässig so, dass man das Gewicht des Kolbens mit Inhalt vor dem Erwärmen feststellt und nach beendeter Einwirkung und erfolgter Abkühlung durch Zufügen von Wasser das Anfangsgewicht wieder herstellt. In einem aliquoten Theil der Lösung wird die Kieselsäure abgeschieden und die von Kieselsäure befreite Lösung wie bei a) untersucht.

B. Lösung mittelst heisser conc. Salzsäure.

150 g Feinboden werden mit 300 ccm conc. Salzsäure von 1,15 spec. Gewicht unter häufigem Umschütteln bis zum Sieden erhitzt und genau eine Stunde lang in mässigem Kochen erhalten. Dann verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, lässt absitzen, giesst die klare Flüssigkeit durch ein Filter, kocht den Rückstand noch dreimal mit Wasser aus, filtrirt jedesmal die Flüssigkeit ab, bringt dann den Rückstand auch auf dasselbe Filter und wäscht ihn mit heissem Wasser vollständig aus. Mitunter filtrirt die salzsaure Lösung schlecht. Man beugt diesem Uebelstand vor, indem man gleich Anfangs der Salzsäure einige Tropfen Salpetersäure zusetzt. Das Filtrat wird unter Zusatz von Salpetersäure zur Trockne verdampft und die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden. Die von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird auf 1 Liter gebracht und die Lösung auf dieselbe Weise wie der salzsaure Auszug A untersucht.

Die Untersuchung des in heisser Salzsäure unlöslichen Rückstandes durch Behandeln mit conc. Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure kommt nur bei eingehenden Bodenanalysen zur Ausführung; wir verweisen dieserhalb auf die Specialwerke über Bodenanalyse, sowie auf die vorige Auflage dieses Werkes, wo auch diese Aufschliessungsverfahren beschrieben sind.

[1]) Durch das Erhitzen mit Schwefelsäure geht der grösste Theil der Thonerde in einen unlöslichen Zustand über. Die Ausscheidung der Hauptmenge Thonerde und Kalk, welche durch Einwirkung der Schwefelsäure erfolgt, ist Hauptbedingung zur Erlangung richtiger Resultate nach der Citratmethode.

C. Bereitung des Auszuges mit kohlensäurehaltigem Wasser.

Man sättigt 500 ccm destillirtes Wasser bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen mit Kohlensäure, fügt 1500 ccm destillirtes Wasser hinzu und verwendet dieses zu $^1/_4$ mit Kohlensäure gesättigte Wasser zur Bereitung des Bodenauszugs.

Man übergiesst zu diesem Zweck 500 g des lufttrocknen Feinbodens in einer gut verschliessbaren Flasche mit soviel des kohlensäurehaltigen Wassers, dass inclusive der in dem Boden enthaltenen, bei 100° flüchtigen Feuchtigkeit die Gesammtmenge des Wassers 2000 ccm beträgt. Unter häufigem Umschütteln lässt man die Mischung 3 Tage stehen, lässt dann absetzen, giesst die klare Flüssigkeit ab und filtrirt davon durch ein doppeltes Filter im bedeckten Trichter 1000 ccm (= 250 g Feinboden) ab. Das Filtrat wird in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand bei 125° getrocknet und gewogen. Man erfährt so die Gesammtmenge der in Lösung gegangenen Substanzen. Um auch die Menge der gelösten Mineralstoffe kennen zu lernen, glüht man den Rückstand gelinde unter wiederholter Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak und wägt. Dieser Glührückstand kann auch dazu dienen, die Menge einzelner Bestandtheile zu ermitteln. Zu diesem Zweck muss man jedoch eine grössere Menge Erde in Arbeit nehmen (1500 g Feinboden mit 6000 ccm kohlensäurehaltigem Wasser), da die Menge der gelösten Bestandtheile nur eine geringe ist.

D. Bestimmung einzelner Bestandtheile im Boden.

1. Hygroskopisches Wasser. 5—10 g lufttrockenen Feinbodens werden im Luftbade bei 100—105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

2. Gesammt-Glühverlust. Die bei 100° getrocknete Probe wird bei gelinder Glühhitze geglüht. Darauf behandelt man mit kohlensaurem Ammon, glüht wieder gelinde und wiederholt dies so lange, bis das Gewicht sich nicht mehr verändert. Bringt man von dem so ermittelten Glühverlust die vorhandene Menge organischer Substanz (s. weiter unten) in Abzug, so ergiebt die Differenz die Menge des chemisch gebundenen Wassers, jedoch oft nur annähernd, indem die Gegenwart grosser Mengen Eisenoxydul, oder von Ammoniak- oder salpetersauren Salzen selbstverständlich Fehlerquellen bildet.

Nach dem Beschluss der Commission soll der Glühverlust in der Weise bestimmt werden, dass der bei 140° C. getrocknete Boden geglüht, mit kohlensaurem Ammon befeuchtet und wieder schwach geglüht wird. Da das gebundene Wasser bei 140° C. fortgeht, giebt der Glühverlust hier die organische Substanz an. Bei Moorboden und stark humosem Boden ist dies Verfahren jedoch nicht zulässig, da schon bei 120° C. energische Zersetzungen der Humusstoffe eintreten.

3. Kohlensäure. Dieselbe bestimmt man nach einer der vielen Methoden, welche zu diesem Zwecke im Gebrauch sind. Am besten verfährt man wie folgt:

5 g lufttrockner Feinboden werden in ein Kölbchen von 100—150 ccm Inhalt gebracht, welches mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen ist. Durch die eine Durchbohrung führt eine Glasröhre bis nahe auf den Boden des Kölbchens, während das andere Ende der Röhre durch einen mittelst Quetschhahn verschliessbaren Kautschukschlauch mit einem Trichter verbunden ist. In der anderen Durchbohrung steckt ein zwei kleine Kugeln enthaltendes Rohr und hieran schliesst sich ein Chlorcalciumrohr nebst Liebig'schem Kaliapparat und Kaliröhrchen. Zur Zersetzung wendet man Salzsäure an[1]). Will man die Kohlensäure maassanalytisch bestimmen, so ersetzt man den Kaliapparat durch ein Pettenkofer'sches Rohr, in welches man ein abgemessenes Volumen Barytwasser von bekanntem Gehalt gebracht hat, und bestimmt den nicht mit Kohlensäure gesättigten Theil durch Zurücktitriren mit Oxalsäure unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator. Im Uebrigen leitet man die Zersetzung mit Salzsäure in bekannter Weise. Es empfiehlt sich, in den vorderen Theil des Chlorcalciumapparates etwas Blattsilber oder vor das Chlorcalciumrohr noch ein U-Rohr, welches mit Bimssteinstücken gefüllt ist, die mit Kupfersulfatlösung getränkt und dann geglüht sind, einzuschalten, um ein Entweichen von Salzsäure sicher zu vermeiden.

4. Kohlenstoff in organischer Verbindung.

Nach dem Beschluss der Commission ist das Verfahren von Loges[2]) anzuwenden. Die Ausführung ist folgende[3]):

5 g der zu untersuchenden Erde werden in einem Hoffmeister'schen Schälchen zur Austreibung der Kohlensäure mit verdünnter Phosphorsäure versetzt (bei Sandböden darf kein grosser Ueberschuss an Phosphorsäure angewandt werden, weil dann die Masse nicht trocken wird) und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Das Schälchen sammt Inhalt wird zerrieben, mit pulverigem Kupferoxyd gemischt und in eine an beiden Seiten offene, 60 cm lange Verbrennungsröhre gebracht, welche im vorderen Theil zwischen Asbestpfropfen eine 20 cm lange Schicht körnigen Kupferoxyds enthält. Die Verbrennungsröhre wird hinten mit 2 Waschflaschen verbunden, von denen die erste Kalilauge, die andere Barytwasser enthält,

[1]) Bei sehr humosen Bodenarten kann eine Zersetzung der Humussubstanz durch die Salzsäure eintreten und durch die Zersetzungsproducte die Kohlensäurebestimmung unter Umständen ungünstig beeinflusst werden. In diesem Falle empfiehlt es sich, statt der Salzsäure Phosphorsäure zur Zersetzung der Carbonate zu verwenden.

[2]) Landw. Vers.-Stat. Bd. 28, S. 229.

[3]) Nach Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., S. 675.

vorn aber zunächst mit einem im oberen Theile mit Watte gefüllten Trockencylinder, dann mit einem zur Aufnahme von Barytwasser bestimmten Absorptionsrohre, weiter mit einer Barytwasser enthaltenden Waschflasche und endlich mit einem Aspirator. Der die Watte enthaltende Trockencylinder hat den Zweck, zugleich mit dem Wasser etwaige Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zurückzuhalten, und kann auch durch eine Kupferspirale im vorderen Theile des Rohres ersetzt werden. Die zwischen Absorptionsrohr und Aspirator eingeschaltete, Barytwasser enthaltende Flasche lässt erkennen, ob alle Kohlensäure — wie dies bei gelingenden Versuchen vorausgesetzt werden muss — im Absorptionsrohre zurückgehalten wird.

Man beginnt mit dem Erhitzen des körnigen Kupferoxyds zur hellen Rothglut, während man Luft durch den Apparat saugt, bringt dann 100 oder 150 ccm mit Hilfe von Oxalsäurelösung (10 g im Liter enthaltend), titrirtes Barytwasser in die Absorptionsröhre, erhitzt die Verbrennungsröhre langsam, von vorn nach hinten fortschreitend, während man einen ziemlich raschen, durch eine Mariotte'sche Flasche constant erhaltenen Luftstrom durchsaugt, bestimmt schliesslich in 25 oder 50 ccm des klar abgesetzten Barytwassers mit Oxalsäure unter Anwendung von rosolsaurem Kali als Indicator das noch vorhandene Barythydrat, erfährt so den durch Kohlensäure gefällten Baryt und somit Kohlensäure und Kohlenstoff[1]).

Warington und Peake[2]) schlagen folgendes Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs vor. 10 g Boden werden zunächst zur Entfernung der Kohlensäure der Carbonate mit einer conc. Lösung von schwefliger Säure gelinde erwärmt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in ein Platinschiffchen gebracht, dieses in ein Verbrennungsrohr geschoben, dessen vorderer Theil mit Kupferoxyd gefüllt ist, und im Sauerstoffstrom verbrannt.

Die vielfach in Vorschlag gebrachten Methoden der Oxydation auf nassem Wege mittelst Chromsäure oder Schwefelsäure und Permanganat liefern durchweg zu niedrige Zahlen (nach Versuchen von Loges 64 bis 96 Proc., nach Warington und Peake Chromsäure 72—83, Permanganat 89—95 Proc. des Gesammtkohlenstoffs). Diese Methoden sind daher bei Bodenanalysen nicht anwendbar.

Aus dem ermittelten Kohlenstoffgehalt kann man die Menge der wasserfreien und stickstofffreien Humussubstanz durch Rechnung finden, wobei man die Angabe E. Wolff's, nach welcher diese Substanz 58 Proc.

---

[1]) Natürlich kann man auch die Kohlensäure durch Wägung bestimmen, indem man statt des Rohres mit Barytwasser einen Liebig'schen Kaliapparat vorlegt.

[2]) Warington u. Peake, Mittheilungen aus dem Laboratorium zu Rothamstedt. Vergl. auch Hoffmann, Jahresber. Bd. 23, S. 392, und Ber. **13**, 2096.

Kohlenstoff enthält, zu Grunde legt. Man findet demnach den Gehalt an Humussubstanz, indem man die erhaltene Menge Kohlenstoff mit 1,724 oder die gefundene Menge Kohlensäure mit 0,471 multiplicirt.

Um über die Beschaffenheit der organischen Substanz des Bodens einigen Aufschluss zu erhalten, kann man noch folgende Prüfungen anstellen:

a) Man beobachtet die Reaction des Bodens, indem man denselben in mässig feuchtem Zustande auf empfindliches Lackmuspapier legt. Reagirt der Boden bleibend sauer (eine vorübergehende, beim Trocknen des Papiers verschwindende Röthung rührt selbstverständlich von der Kohlensäure her), so kann man die Menge der freien Säure annähernd bestimmen, indem man 50 g Boden mit Wasser kocht und diese Mischung mit verdünntem Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt.

b) Man beobachtet die Farbe zweier filtrirten Bodenlösungen, von denen die eine durch Auskochen von 5 g Boden mit 200 ccm Wasser, die andere mit 200 ccm 5procentiger Kalilauge bereitet ist.

c) Man ermittelt nach Knop[1]) das Absorptionsvermögen des Bodens gegen Kalk, welches fast ausschliesslich den Humusstoffen zuzuschreiben ist, und daher sowohl auf die Menge als auch auf gewisse Eigenschaften derselben Schlüsse zu ziehen gestattet.

Man bestimmt das Absorptionsvermögen, indem man 100 g Boden mit 200 ccm einer ammoniakalischen Calciumnitratlösung, welche in 200 ccm 1 g Ca O und eine der Salpetersäure äquivalente Menge Ammoniak enthält, 24 Stunden unter Umschütteln in Berührung lässt, filtrirt und in einem Theile des Filtrates den Kalk bestimmt.

d) Man bestimmt in den bei der Schlämmanalyse erhaltenen Rückständen den Glühverlust und gewinnt dadurch einige Auskunft über den Grad der Zertheilung, also über die Art der mechanischen Beschaffenheit der organischen Substanz.

e) Auch das Verhältniss, in welchem Kohlenstoff und Stickstoff im Boden enthalten sind, giebt schon einigen Aufschluss über die Beschaffenheit der organischen Substanz.

5. Gesammtstickstoff. Man bestimmt denselben am zweckmässigsten nach der Methode von Kjeldahl (S. 568) unter Berücksichtigung der von zahlreichen Forschern, besonders von Wilfarth[2]) vorgeschlagenen Modificationen. Da dieses Verfahren jedoch bekanntlich den Salpeter-Stickstoff nur dann finden lässt, wenn geringe Mengen von Salpeter neben viel organischer Substanz vorhanden sind, Boden aber häufig salpetersaure Salze neben nur wenig organischer Substanz enthält, so geht

[1]) Landw. Vers.-Stat. 8, 40.

[2]) Chem. CBl. 1885, 17 und 113.

man sicherer, für Bodenuntersuchungen das von Jodlbauer[1]) modificirte Kjeldahl'sche Verfahren in Anwendung zu bringen, welches unter allen Umständen auch den Salpeter-Stickstoff finden lässt. Man verfährt wie folgt. Man löst einerseits 75 g Phenol in reiner concentrirter Schwefelsäure, andererseits werden 250 g Phosphorsäureanhydrid in Schwefelsäure gelöst, nach dem Erkalten beide Lösungen gemischt und mit Schwefelsäure das Volumen auf 1875 ccm gebracht. Von dieser Flüssigkeit fügt man 30 ccm (enthaltend 1,2 g Phenol und 4,0 g P_2O_5) zu 5 g der Bodenprobe, setzt 0,05 ccm metallisches Quecksilber und circa 3 g Zinkstaub zu, lässt zwei Stunden stehen und verfährt dann in bekannter Weise nach Kjeldahl.

6. Ammoniak. Dasselbe findet sich in der Regel nur in sehr geringen Mengen im Boden. Von den zu seiner Bestimmung gebräuchlichen vielen Methoden seien folgende erwähnt.

a) *Auskochen des Bodens mit gebrannter Magnesia.* Man verfährt nach E. Wolff folgendermaassen: 100 g Feinboden werden mit 500 ccm Wasser, in welchem 5 g ausgeglühte, gebrannte Magnesia aufgeschlämmt sind, übergossen, gut umgeschüttelt und 200 ccm bei gleichmässiger Kochhitze (zweckmässig im Sandbade, da die Mischung über freiem Feuer sich schlecht kocht) abdestillirt. In die Vorlage bringt man ein bestimmtes Volumen Schwefelsäure von bekanntem Gehalt, deren Ueberschuss man zurücktitrirt. Bei sehr geringen Ammoniakmengen empfiehlt es sich, vor dem Titriren das Destillat durch Eindampfen zu concentriren. Auch kann man zur Bestimmung des Ammoniaks im Destillate sehr zweckmässig das Azotometer (S. 68) verwenden. In diesem Falle mischt man das Destillat anstatt mit titrirter Schwefelsäure mit Salzsäure, dampft zur Trockne und spült den Rückstand in das Zersetzungsgefäss des Azotometers.

Bei Böden, welche reich an leicht zersetzbaren organischen Substanzen sind, erhält man nach dieser Methode zu hohe Zahlen, indem aus ersteren durch die Magnesia Ammoniak frei gemacht wird. Immerhin ist dieses Verfahren zu vergleichenden Bestimmungen anwendbar, wenn man stets genau in derselben Weise verfährt.

b) *Austreiben des Ammoniaks mit Natronlauge nach Schlösing.* Man befeuchtet 50 g Feinboden, die man auf einem grossen Uhrglase oder flachen Schälchen ausgebreitet hat, gleichmässig mit 40 ccm concentrirter Natronlauge (oder auch mit Kalkmilch), setzt schnell auf einem kleinen Glasdreifuss ein Schälchen mit einem passenden Volumen titrirter Schwefelsäure in die Erde und bedeckt das Ganze sofort mit einer Glasglocke, welche durch eine abgeschliffene Glasplatte oder durch Quecksilber luftdicht abgesperrt wird. Nach 48 Stunden ist das Ammoniak aus der Erde ausgetrieben und von der Schwefelsäure absorbirt; durch Zurücktitriren

[1]) Chem. CBl. **1886**, 433.

der ungesättigten Säure bestimmt man die Menge desselben. Um ganz sicher zu sein, alles Ammoniak zu finden, das nach dieser Methode erhalten werden kann, rührt man die Erde mittelst eines Glasstabes auf, bringt eine neue Portion titrirter Schwefelsäure in den Apparat und lässt nochmals 48 Stunden stehen. Das Verfahren giebt recht übereinstimmende Resultate, jedoch kann man auch hier nicht völlig sicher behaupten, dass die ganze gefundene Menge Ammoniak als solche schon im Boden fertig gebildet war, da auch in der Kälte durch Einwirkung der Alkalien auf stickstoffhaltige organische Verbindungen sich Ammoniak gebildet haben kann — eine Eventualität, auf welche man übrigens bei allen zur Bestimmung des Ammoniaks im Boden vorgeschlagenen Methoden gefasst sein muss. Die von Knop[1]) in Vorschlag gebrachte, in ihrer Ausführung so bequeme und einfache Bestimmung des Ammoniaks durch Zersetzen mittelst bromirter Natronlauge im Azotometer ist für die Bodenuntersuchung weniger zu empfehlen, da Pagel[2]) nachgewiesen hat, dass diese Methode bei humusreichen Böden zu niedrige Resultate liefert, indem der Humus Sauerstoff absorbirt. Auch der Verf. hat an einem anderen Ort[3]) auf Fehlerquellen dieser Methode aufmerksam gemacht.

7. Salpetersäure. Man übergiesst 1000 g des lufttrockenen Feinbodens mit so viel Wasser, dass die Menge desselben einschliesslich der im Boden vorhandenen Feuchtigkeit zusammen 2000 ccm beträgt. Unter häufigem Umschütteln lässt man 48 Stunden stehen, giesst die klare Flüssigkeit durch ein Filter und sammelt 1000 ccm des Filtrats in einem Literkolben auf. Man dampft diese Flüssigkeit unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron auf ein kleines Volumen ein. Enthält die Lösung sehr bedeutende Mengen von Humusstoffen, so ist es zweckmässig, diese durch Aufkochen mit Kalkmilch abzuscheiden. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht aus, fällt im Filtrat den überschüssigen Kalk mit Kohlensäure, filtrirt wieder und bringt das Filtrat, nöthigenfalls nach nochmaligem Eindampfen, auf ein bestimmtes Volumen (z. B. 200 oder 300 ccm). Man theilt dann diese Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, von denen jeder 250 g des lufttrockenen Feinbodens entspricht, um nöthigenfalls zwei Bestimmungen ausführen zu können. Man bedient sich der von Tiemann modificirten Schlösing'schen[4]) Methode (siehe Abschnitt „Wasser").

8. Stickstoff in Form von organischen Verbindungen. Derselbe wird aus der Differenz gefunden, indem man von dem Gesammtstickstoff diejenige Menge Stickstoff in Abzug bringt, welche in Form von Ammoniak und Salpetersäure vorhanden ist.

---

[1]) Chem. CBl. **1860**, 540.

[2]) Z. anal Ch. **15**, 276.

[3]) ibidem **20**, 37.

[4]) Grandeau, Handbuch etc., S. 24 und 118.

9. Chlor. Man übergiesst 300 g lufttrockenen Feinboden mit soviel destillirtem Wasser, dass einschliesslich der im Boden enthaltenen Feuchtigkeit die Gesammtmenge desselben 900 ccm beträgt, lässt unter Umschütteln 48 Stunden stehen, filtrirt 450 ccm (entsprechend 150 g Feinboden) ab, dampft das Filtrat unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron bis auf etwa 200 ccm ein, filtrirt nochmals und bestimmt in dieser Flüssigkeit das Chlor entweder maass- oder gewichtsanalytisch nach den bekannten Methoden.

10. Schwefel. Nicht selten enthält der Boden Schwefel in Form von Schwefelmetallen oder organischen Verbindungen. In diesem Falle wird man in dem geglühten Boden eine grössere Menge von Schwefelsäure finden, als in dem ursprünglichen, nicht geglühten Boden. Da gerade manche Schwefelverbindungen (z. B. Schwefelcalcium) von Nachtheil für die Pflanze sind, auch andere an sich nicht schädliche Schwefelverbindungen (z. B. Schwefeleisen) durch Oxydation in lösliche schädliche Verbindungen (schwefelsaures Eisenoxydul) übergehen, da endlich auch die Gegenwart solcher Verbindungen auf ungünstige physikalische Beschaffenheit des Bodens hindeutet, so kann die Bestimmung desjenigen Schwefels, welcher nicht als Schwefelsäure vorhanden ist, oft von Wichtigkeit sein. Wolff schlägt hierzu folgendes Verfahren ein:

Man übergiesst 25 g des lufttrockenen Feinbodens in einer Platinschale mit einer conc. Lösung von salpetersaurem Kali und Kalilauge, trocknet ein und erhitzt bis zum Glühen. Nach dem Erkalten kocht man die Masse mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure aus, verdampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, nimmt mit verdünnter Salzsäure auf und fällt mit Chlorbarium. Von der so gefundenen Menge Schwefelsäure bringt man diejenige Menge in Abzug, welche in dem mit heisser Salzsäure bereiteten Auszuge gefunden wurde. Die Differenz entspricht den anorganischen oder organischen Schwefelverbindungen.

11. Eisenoxydulsalze. Die Schädlichkeit dieser Verbindungen, besonders wenn sie in löslichem Zustande vorhanden sind, ist bekannt. Oft kann die Gegenwart derselben der alleinige Grund der Unfruchtbarkeit eines Bodens sein. Leider macht die Gegenwart von organischen Substanzen die genaue Ermittelung der Menge des Eisenoxyduls oft zur Unmöglichkeit. Es genügt in vielen Fällen aber auch schon der qualitative Nachweis desselben, besonders wenn man Rücksicht auf die Löslichkeit nimmt, indem man den Boden in einer Kohlensäureatmosphäre mit verschiedenen Lösungsmitteln (Wasser, verdünnter Essigsäure, kalter und heisser Salzsäure, Schwefelsäure, neutralen weinsauren Salzen u. s. w.) behandelt und diese Lösungen qualitativ mittelst Ferridcyankalium auf Eisenoxydul prüft.

Zur quantitativen Bestimmung werden nach Wolff 30 g Feinboden in einer mit aufgesetztem engen Glasrohr versehenen Kochflasche mit

60 ccm heisser conc. Salzsäure übergossen und nachdem man einige Stückchen Soda oder Marmor in die Flasche geworfen hat, einige Zeit gekocht. Dann verdünnt man stark mit siedendem Wasser, neutralisirt, ohne zu filtriren, mit Ammoniak oder Natronlauge, bis eben ein Niederschlag entsteht, löst diesen mit einigen Tropfen Salzsäure auf, fällt das Eisenoxyd mit möglichst wenig essigsaurem Natron, filtrirt rasch ab, wäscht mit kochendem Wasser aus, erhitzt das Filtrat, welches das Eisenoxydul enthält, zum Sieden, fügt etwas Salzsäure und chlorsaures Kali hinzu und fällt mit essigsaurem Natron. Der Niederschlag wird ausgewaschen, geglüht, in Schwefelsäure gelöst, mit Zink reducirt und das so wieder erzeugte Eisenoxydul mittelst Chamäleon und Oxalsäure bestimmt.

12. Gesammtphosphorsäure. Die Kenntniss des Gehalts des Bodens an Gesammtphosphorsäure ist, besonders in Verbindung mit Vegetationsversuchen, oft von grossem Interesse. Die Bereitung der Lösung kann durch Behandlung des Bodens mit Königswasser oder mit Salpetersäure und Schwefelsäure erfolgen. Letztere Aufschliessung ist vorzuziehen, weil in der schwefelsauren Lösung die Bestimmung direct nach der einfachen Citratmethode ausgeführt werden kann, während dies in der durch Königswasser hergestellten Lösung erst nach Abscheidung der Kieselsäure und Behandlung des Rückstandes mit Schwefelsäure möglich ist.

Man verfährt wie folgt:

25 g Feinboden werden in einem 500 ccm-Kolben mit 20 ccm Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht und 50 ccm Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht 30 Minuten über freiem Feuer gekocht, nach dem Erkalten zu 500 ccm aufgefüllt, sorgfältig durchgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt. Vom klaren Filtrat versetzt man 100 ccm = 5 g Boden mit soviel Ammoniak, dass ungefähr $^4/_5$ der Säure neutralisirt werden, kühlt ab, fügt circa 5 ccm Ammoncitratlösung[1]), dann Ammoniak im Ueberschuss[2]), darauf 45 ccm Ammoncitratlösung und 25 ccm Magnesiamixtur hinzu, schüttelt um, lässt 48 Stunden stehen, filtrirt die Phosphorsäure-Ammoniakmagnesia ab (am besten durch einen durchlochten, mit Asbestfilter versehenen Platintiegel), wäscht mit 5procentigem Ammoniak aus, glüht im Rössler'schen Glühofen und wägt.

[1]) Bereitung der Lösung: 1500 g Citronensäure zu 3000 ccm gelöst, mit 5000 ccm 24 procentigem Ammoniak und mit 7000 ccm Wasser versetzt.

[2]) ca. 15 ccm Ammoniak von 24 Proc., so dass die Flüssigkeit incl. des in der Ammoncitratlösung und Magnesiamixtur enthaltenen Ammoniaks etwa 2,5 Proc. freies Ammoniak enthält.

Luft[1]).

Von

Dr. Böckmann.

Man bestimmt in derselben Temperatur, Feuchtigkeit, Kohlensäure, Kohlenoxyd, organische Substanzen, Staub und Mikroorganismen.

1. **Die Temperatur** wird mit feinen, in $^1/_{10}{}^0$ getheilten Thermometern ermittelt. Diese Bestimmung darf, obwohl sie eigentlich eine physikalische ist, bei keiner gewissenhaften Untersuchung der Luft fehlen. Bei genaueren Untersuchungen muss das Versuchsthermometer mit einem Normalthermometer verglichen werden, indem man beide, nebeneinander auf einer dünnwandigen Holzplatte befestigt, in Eiswasser einsenkt und bei allmählich (zuerst von selbst, dann durch Zusatz warmen Wassers bis ca. 50°) steigender Temperatur den Stand beider Quecksilbersäulen mit einander vergleicht und hiernach eine entsprechende Correctionstabelle der Temperaturwerthe des Versuchsthermometers entwirft.

2. **Die Feuchtigkeit.** a) Die absolute Feuchtigkeit wird ermittelt, indem man eine grössere Luftmenge (0,5—1 cbm) über frisch geglühtes, vollkommen neutrales, in mehreren Absorptionsröhren befindliches Chlorcalcium oder über mit conc. Schwefelsäure getränkten Bimsstein leitet und die Gewichtszunahme ermittelt.

b) Die relative Feuchtigkeit ist das Verhältniss der aufgelösten Wasserdampfmenge zu derjenigen, welche das gleiche Volumen (1 cbm) Luft bei gleicher Temperatur zu seiner Sättigung mit Wasserdampf bedarf. Man bestimmt die relative Feuchtigkeit entweder durch Haarhygrometer, oder durch das Daniell'sche Hygrometer oder endlich durch das August'sche Psychrometer.

a) *Die Haarhygrometer* beruhen darauf, dass bei feuchter Luft völlig entfettetes Menschenhaar sich ausdehnt und bei Trockenheit sich verkürzt.

---

[1]) Empfehlenswerthe Literatur für Luftprüfung: Emmerich und Trillich, „Anleitung zu hygienischen Untersuchungen"; F. Fischer, „Chemische Technologie der Brennstoffe" (Abschnitt „Luft"); Fleck, „Die Chemie im Dienste der öffentlichen Gesundheitspflege".

Diese Längenänderung wird durch einen geeigneten Mechanismus auf einen Zeiger übertragen, welcher auf einer Scala spielt. Sehr zweckmässig ist das von Dr. Koppe in Zürich construirte „Procent-Haarhygrometer mit Controlvorrichtung".

Die wesentlichsten Vorzüge dieses Instrumentes sind folgende:

1. Wird das Haar nicht durch ein Gewicht, sondern durch eine kleine Neusilberfeder gespannt, deren Spannkraft sich mittelst einer Schraube genau auf $^1/_2$ g reguliren lässt. Hierdurch ist das Instrument dem Saussure'schen gegenüber bei Weitem transportabler;
2. kann durch Einschieben eines angefeuchteten, mit Gaze überspannten Rahmens die Luft im Hygrometer vollständig mit Feuchtigkeit gesättigt werden, wodurch man sich jederzeit überzeugen kann, ob das Instrument noch richtig geht, da alsdann der Zeiger sich genau auf 100 einstellen muss. Ist dies nicht der Fall, so kann man mittelst eines Uhrschlüssels den Zeiger auf 100 stellen und somit den Apparat jederzeit leicht reguliren;
3. gestattet es, an der Scala direct die Procente relativer Feuchtigkeit abzulesen.

Ein Uebelstand dieses Instrumentes ist dagegen, dass, wie Ph. Büchner[1]) fand, die Zusammenziehung des Haares mit abnehmender Feuchtigkeit schneller erfolgt, als die Scala angiebt, und dass in dieser Beziehung jedes Haar, resp. jedes Instrument verschhieden ist.

Will man daher mit Koppe'schen Hygrometern brauchbare Resultate erzielen, so ist man genöthigt, für jedes Instrument eine Correctionstabelle anzufertigen, was selbstverständlich eine langwierige Arbeit ist. Indem man als Ordinaten die am Instrument abgelesenen, als Abscissen die zu diesen noch hinzuzuaddirenden Procente relativer Feuchtigkeit (wie sie sich aus gewichtsanalytischen Bestimmungen des Wassergehaltes der Luft und Vergleichung der erhaltenen Resultate mit den Angaben des Hygrometers ergeben) aufträgt, erhält man für jedes Koppe'sche Hygrometer eine besondere Curve, mit deren Hülfe man alsdann mit Leichtigkeit den procentischen Feuchtigkeitsgehalt der Luft direct ablesen kann.

β) *Das Daniell'sche Hygrometer*[2]) ermittelt die Temperatur, für welche die Luft bei der vorhandenen Wassermenge mit Wasserdampf gesättigt wäre. Dasselbe besteht aus zwei Kugeln, welche durch eine weite, zweimal gebogene Röhre verbunden sind. Die eine (nicht umhüllte) Kugel ist meist von dunklem Glase und mit einem blanken, vergoldeten Ringe

---

[1]) „Untersuchungen der Heiz- und Ventilationsanlagen in den städt. Schulgebäuden zu Darmstadt". 1880, S. 30.

[2]) Daniell, Gilbert's Ann. Bd. 68; Wüllner's Experimentalphysik 1871. Bd. III, S. 628.

umgeben. Dieselbe ist etwa zur Hälfte mit Aether gefüllt; ein sehr empfindliches Thermometer ist in der Verbindungsröhre so befestigt, dass das Gefäss sich im Mittelpunkte der Kugel befindet und so in die oberen Schichten des Aethers eintaucht. Vor dem Zusammenschmelzen der später umhüllten Kugel wird der Apparat vollständig luftleer gemacht. Um mit dem Apparate zu experimentiren, umgiebt man die leere Kugel mit einem feinen Gewebe (Gaze oder Battist) und stellt ihn dann so auf, dass man in der Aether enthaltenden Kugel, von der glänzenden Oberfläche derselben reflectirt, das Bild des hellen Himmels oder irgend eines hellen Gegenstandes sieht, und tröpfelt dann mit einer Pipette auf die umhüllte Kugel Aether, was in Folge der entstehenden Verdunstungskälte ein Ueberdestilliren des Aethers aus der einen Kugel in die andere und weiterhin eine Abkühlung der nicht umhüllten Kugel bewirkt. Im Momente, wo das von der vorher glänzenden Kugel reflectirte Bild trüb erscheint (Eintreten des Thaupunktes), liest man die Temperatur des im Innern der Kugel angebrachten Thermometers ab und ermittelt hierdurch auf die weiter unten angegebene Weise die relative Feuchtigkeit.

Gewisse Fehlerquellen des Daniell'schen Apparates sind von Döbereiner[1]) und Regnault[2]) vermieden worden und gestattet der von letzterem construirte Apparat[3]) ein sehr genaues und fehlerfreies Wahrnehmen des Thaupunktes und gleichzeitiges Ablesen des Thermometers mittelst Fernrohres. Beim Regnault'schen Apparat wird die zu prüfende Luft mittelst Aspirators durch in einem silbernen Fingerhut befindlichen Aether geleitet, während nebenan ein zweiter Apparat mit Thermometer und silbernem Fingerhut, aber ohne Aether sich befindet. Durch das Fernrohr (mit grossem Gesichtsfelde) kann man beide Fingerhüte deutlich sehen und durch Vergleichung beider lässt sich mit grösster Genauigkeit bestimmen, wann der eine seinen Glanz verliert. (Eintreten des Thaupunktes.)

Mit Hülfe der nun folgenden Tabelle findet man aus dem ermittelten Thaupunkte die relative Feuchtigkeit. Ist beispielsweise die Temperatur der Luft 22°, der mit dem Daniell'schen Hygrometer ermittelte Thaupunkt 13°, so will das heissen, die Feuchtigkeit der Luft ist eine derartige, dass sie bei einer Temperatur von 13° letztere hiermit sättigen würde. Bei 13° enthält 1 cbm mit Feuchtigkeit gesättigte Luft laut Tabelle 11,84 g Wasserdampf, bei 22° aber 20,92 g. Folglich war die relative Feuchtigkeit der Luft:

$$\frac{11{,}84 \times 100}{20{,}92} = 56{,}6 \text{ Procent.}$$

[1]) Gilbert's Ann. Bd. 70.

[2]) Ann. Chim. Phys., 3. série, t. 15.

[3]) Wüllner's Experimentalphysik 1871, Bd. III, S. 629.

Tabelle zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft.

Temperatur	Tension des Wasserdampfes mm	Feuchtigkeit in Raumprocenten	Auf 1 Cubikmeter Luft Wasserdampf in g	Temperatur	Tension des Wasserdampfes mm	Feuchtigkeit in Raumprocenten	Auf 1 Cubikmeter Luft Wasserdampf in g
— 20°	0·927	0·110	0·89	14°	11·908	1·563	12·63
— 15°	1·400	0·184	1·49	15°	12·699	1·668	13·48
— 10°	2·193	0·275	2·22	16°	13·536	1·779	14·38
— 5°	3·117	0·410	3·31	17°	14·421	1·904	15·30
0°	4·600	0·595	4·81	18°	15·357	2·020	16·33
+ 1°	4·940	0·618	5·18	19°	16·346	2·149	17·38
2°	5·320	0·640	5·57	20°	17·391	2·289	18·50
3°	5·687	0·739	5·97	21°	18·495	2·434	19·67
4°	6·097	0·793	6·41	22°	19·659	2·589	20·92
5°	6·534	0·851	6·88	23°	20·888	2·751	22·23
6°	6·998	0·913	7·38	24°	22·184	2·922	23·61
7°	7·492	0·978	7·90	25°	23·550	3·103	25·08
8°	8·117	1·048	8·47	26°	24·988	3·273	26·51
9°	8·574	1·122	9·07	27°	26·505	3·487	28·18
10°	9·165	1·200	9·70	28°	28·101	3·697	29·58
11°	9·792	1·283	10·37	29°	30·182	3·918	31·66
12°	10·457	1·371	11·08	30°	32·548	4·144	33·48
13°	11·162	1·465	11·84	35°	41·827	5·535	44·73

γ) *Das Psychrometer von August*[1]) lässt die relative Feuchtigkeit aus der beobachteten Abkühlung eines befeuchteten Thermometers erkennen. Letzteres ist mit einem feuchten Gewebe (Musselin) umhüllt, dessen Enden in ein kleines mit Wasser gefülltes Gefäss tauchen. Neben diesem Thermometer hängt ein zweites, und kann man aus der Temperaturdifferenz beider Thermometer mit Hülfe besonderer Tabellen[2]) den absoluten und relativen Feuchtigkeitsgehalt berechnen.

3. **Die Kohlensäure** in der Luft kann man „minimetrisch", titrimetrisch oder gasvolumetrisch bestimmen.

a) Die minimetrische Bestimmung wurde bereits im Abschnitte „technische Gasanalyse" (S. 819) an dem von Winkler verbesserten Lunge'schen Verfahren erläutert.

Das im ursprünglichen Lunge'schen minimetrischen Apparate[3]), wie er in der 2. Aufl. dieses Werkes beschrieben und abgebildet war, zur Anwendung gelangte Princip der Erkennung der Endreaction (Verschwinden eines schwarzen Striches durch die zunehmende Trübung der Absorptionsflüssigkeit) ist

---

[1]) August, Pogg. Ann. Bd. V. Psychrometertafeln. Berlin 1848.

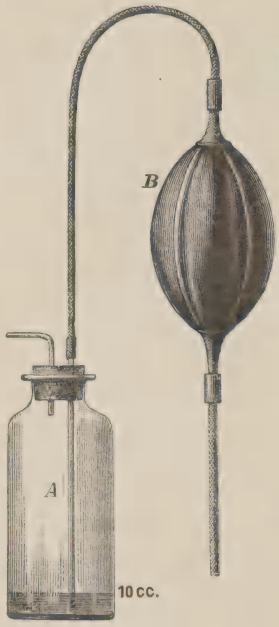
[2]) Psychrometertafeln von Dr. C. Jelinek. Wien, k. k. Hof- und Staatsdruckerei 1876. In Commission bei Wilhelm Engelmann in Leipzig. Preis 2 M.

[3]) Lunge, „Zur Frage der Ventilation mit Beschreibung des minimetrischen Apparates". Zürich 1877, 2. Aufl.; Winkler, „Industriegase" **2**, 122, 237 u. 383.

von Lunge[1]) und Zeckendorf verlassen und durch die Entfärbung von mit Phenolphtaleïn gerötheter, sehr verdünnter Sodalösung ersetzt worden.

Man bereitet sich eine $^1/_{10}$-Normallösung von reinem, kohlensaurem Natron und fügt derselben auf je 1 Liter 1 g Phenolphtaleïn als Pulver[2]) hinzu, welches man durch schwaches Erwärmen in Lösung bringt. Von dieser Lösung verdünnt man vor jedem Versuche 2 ccm mit frisch ausgekochtem, destillirtem Wasser auf 100 ccm, so dass eine $^1/_{500}$-Normallösung[3]) entsteht. Von letzterer Lösung nimmt man je 10 ccm zu einem Versuche.

Fig. 108.



Zu den minimetrischen Versuchen benutzt Lunge nunmehr den in Fig. 108 veranschaulichten kleinen Apparat. Selbstverständlich wirkt auch die von vornherein in der 110 ccm fassenden Flasche enthaltene Luftmenge bei dem Resultate mit. Da diese Grösse aber immer dieselbe bleibt, so brauchte man bei der ohnehin empirischen Aufstellung der weiter unten mitgetheilten Tabelle darauf keine Rücksicht zu nehmen.

Zum Gebrauche presst man zuerst bei leerer Flasche die Kautschukbirne *B* mit der rechten Hand fest zusammen und lässt sie sich wieder ausdehnen, so dass sie sich mit der Luft des zu untersuchenden Raumes füllt; besser wiederholt man dies sogar einige Male. Nun öffnet man die Flasche, giesst schnell 10 ccm der $^1/_{500}$-Sodalösung, abgemessen durch die Marke an der Flasche oder durch eine Pipette, ein, verschliesst sofort

---

[1]) Z. angew. Ch. **1888**, 395.

[2]) Lunge und Zeckendorf (Z. angew. Ch. **1889**, No. 1) hatten in ihrer (in Nota 1 citirten) ersten Abhandlung den Zusatz von alkalischer Phenolphtaleïnlösung (statt des Pulvers) zur $^1/_{10}$-Sodalösung als bequemer empfohlen. Wie sie aber fanden, erhält man in diesem Falle nur dann richtige Resultate, wenn man sofort die Bestimmungen vornimmt. Bei längerer Wechselwirkung des Alkalis, Alkohols und Phenolphtaleïns erhält man aber ganz unrichtige, viel zu hohe Resultate. Man muss also das Phenolphtaleïn stets als Pulver zur $^1/_{10}$-Sodalösung zusetzen.

[3]) Nach Fuchs (Z. angew. Ch. **1889**, 620) wendet man für sehr unreine Luft, wo mit $^1/_{500}$-Sodalösung die Endreaction schon nach der ersten Ballonfüllung eintreten kann, eine $^1/_{250}$- oder $^1/_{125}$-Normalsodalösung an und setzt dafür die doppelte, bezw. vierfache Zahl der Lunge'schen Tabelle ein.

und presst nun langsam den Inhalt der Kautschukbirne hinein, indem man die Flasche mit der anderen Hand schüttelt. Dieses Schütteln wird nachher noch mindestens eine Minute lang[1]) kräftig fortgesetzt und zwar so, dass möglichst der ganze Luftraum der Flasche mit der Flüssigkeit in Berührung kommt. Namentlich gegen das Ende der Operation muss man länger und kräftiger schütteln. Die rothe Flüssigkeit wird beim Einpressen neuer Luftmengen allmählich blasser; bei stark verunreinigter Luft (siehe Nota 3 auf S. 1088) wird schon nach wenigen Birnenfüllungen, bei mässig verunreinigter Luft nach etwa 9 oder 10 Füllungen ihre Farbe vollständig verschwunden sein. Bei nahezu reiner Luft, wie sie in einem Zimmer eben erwartet werden kann, wird man mehr Birnenfüllungen, um 25 herum brauchen, bei völlig reiner Wald- oder Feldluft wird man erheblich über 40 Füllungen brauchen. In den letzteren Fällen gelingt überhaupt eine völlige Entfärbung gar nicht; es bleibt bis zuletzt ein sehr schwacher blassröthlicher Anflug und man muss eben aufhören, wenn diese geringe Färbung sich nicht weiter verändert.

Es entsprechen nach empirischen Feststellungen die folgenden Zahlen der Birnenfüllungen folgenden Gehalten von 10000 Theilen Luft an Kohlensäure:

Birnenfüllungen	Gehalt an Kohlensäure in 10000 Th. Luft	Birnenfüllungen	Gehalt an Kohlensäure in 10000 Th. Luft
2	30·0	16	7·1
3	25·0	17	6·9
4	21·0	18	6·6
5	18·0	19	6·4
6	15·5	20	6·2
7	13·5	22	5·8
8	11·5	24	5·4
9	10·0	26	5·1
10	9·0	28	4·9
11	8·7	30	4·8
12	8·3	35	4·2
13	8·0	40	3·8
14	7·7	48	3·0
15	7·4		

Dieser neue Lunge'sche minimetrische Apparat ist vom Mechaniker Cramer in Zürich zu 9 Frcs. zu beziehen.

Nach den vergleichenden Prüfungen von Fuchs[2]), welcher zwischen je zwei Bestimmungen nach Pettenkofer eine minimetrische nach Lunge

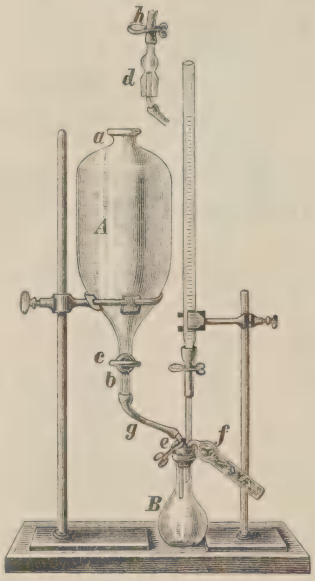
[1]) Fuchs (Z. angew. Ch. **1890**, 620) fand, dass es nicht gleichgiltig ist, wie lange man schüttelt; $^1/_2$ Minute ist zu wenig, während die von Lunge angegebene Zeit von einer ganzen Minute genügt.

[2]) l. c.

(mit $^1/_{250}$-Normallösung) einschaltete, giebt das Lunge'sche Verfahren eine für praktische technische oder hygienische Zwecke ganz befriedigende Uebereinstimmung.

b) Die titrimetrische Bestimmung erfolgt unter Anwendung des mehr oder weniger modificirten Pettenkofer'schen Verfahrens, dessen Princip wir hier als bekannt voraussetzen müssen[1]). Die neueren Verbesserungen der altbewährten Pettenkofer'schen Methode suchen namentlich auch möglichst vollkommene Abhaltung der atmosphärischen Luft bei allen einzelnen Operationen zu erreichen. In dieser Beziehung dürfte wohl die Methode von van Nüys[2]) das Vollkommenste bieten, und theilen wir desshalb hier dieses Verfahren mit.

Fig. 109.



Der Behälter *A* fasst 6177 ccm. Er wird verschlossen durch den eingeschliffenen Stopfen *d*, welcher von einem 4,5 mm weiten Canal durchsetzt ist. Letzterer ist oben durch Kautschukrohr mit Quetschhahn *h* geschlossen, während sich unten an den Canal eine kurze gebogene Röhre schliesst, mit welcher ein zweites, gleichfalls gebogenes Röhrchen mittelst Kautschukrohr verbunden ist. Die 400 ccm fassende Flasche *B* ist mit einem dreifach durchbohrten Stopfen geschlossen. Der Zweck dieser Durchbohrungen ist aus der Figur leicht ersichtlich.

Verf. stellt die Oxalsäurelösung durch Lösen von 2,8636 g Oxalsäure in 1000 ccm Wasser her; 1 ccm dieser Lösung hat dasselbe Sättigungsvermögen wie 1 mg CO_2. Die Barytlösung, welche durch Lösen von 3,5 g Bariumhydroxyd und 5 g Chlorbarium in 1000 ccm Wasser und ev. Filtriren erhalten wird, wird in einer Aspiratorflasche aufbewahrt, deren Stopfen mit einer U-förmigen Röhre verbunden ist, die mit starker Natronlauge getränkte Bimssteinstücke enthält. Bei der Titration der Barytlösung mittelst der Oxalsäure wird die äussere Luft mittelst Pettenkofer's Verfahren zum Füllen einer Pipette abgehalten. Zum Titriren der Barytlösung kann Flasche *B* dienen. Zu dem Ende bringt man 2 oder

---

[1]) Ueber neuere Verfahren zur Bestimmung der Kohlensäure der Luft vergl. u. A. Z. anal. Ch. **1888**, 103; ferner Blochmann, Z. anal. Ch. **1888**, 379 u. 381; Schydlowski, Z. anal. Ch. **1888**, 712; Lebedinzeff, Z. anal. Ch. **1891**, 267.

[2]) Amer. Chem. Journ. **1886**, 190 nach Chem. Z. Rep. **1886**, No. 23.

3 Tropfen Rosolsäurelösung in die Flasche und verbindet *g* mit einer Waschflasche mit starker Natronlösung, an welche sich noch eine mit Natronkalk gefüllte U-förmige Röhre schliesst. Rohr *f*, das mit Bimssteinstücken gefüllt ist, welche mit starker Natronlauge getränkt sind, wird mit einer mit Wasser gefüllten Aspiratorflasche verbunden, worauf man durch Durchsaugen von Luft Flasche *B* mit kohlensäurefreier Luft füllt. Hierauf wird Röhre *g* mit einer die Barytlösung fassenden 50 ccm-Bürette verbunden, worauf man die Lösung in die Flasche fliessen lässt und dann die Röhre *g*, indem man das Eintreten der äusseren Luft in dieselbe verhindert, mit einer mit ausgekochtem Wasser gefüllten Waschflasche verbindet und noch ca. 100 ccm Wasser zufliessen lässt. Alsdann wird *g* durch den Quetschhahn geschlossen und Oxalsäurelösung bis zum Verschwinden der rothen Farbe zugeführt. Diese Titration wird mehrfach wiederholt, bis man übereinstimmende Resultate erhält.

Der Stopfen *d* wird zum Gebrauch hergerichtet, indem man ihn einfettet und den Canal völlig mit ausgekochtem Wasser anfüllt. *A* wird sorgfältig getrocknet und mit der zu untersuchenden Luft gefüllt. Ebenso trocknet man Flasche *B*, trägt 2 oder 3 Tropfen Rosolsäure ein, füllt dann die Flasche in angegebener Weise mit kohlensäurefreier Luft und verschliesst Röhre *g* durch den Quetschhahn. Nachdem man in *A* 30 Minuten ein Thermometer einsenkte, wird die Temperatur und der Barometerstand notirt. Alsdann giebt man 50 ccm der Barytlösung in *A*, verschliesst mit Stopfen *d*, legt *A* auf den Tisch und hält durch häufiges Drehen die innere Oberfläche stets feucht. Nach 2 Stunden ist alle Kohlensäure absorbirt. Man füllt dann das Röhrenende *b* vom Glashahn an mit Wasser und ebenso Röhre *g* vom Quetschhahn an, bringt *A* wieder in das Stativ und verbindet *g* mit *b*. Jetzt werden der Quetschhahn und der Glashahn geöffnet, worauf die Barytlösung nach *B* fliesst. Stopfen *d* wird weiter mittelst eines mit Wasser gefüllten Kautschukschlauches mit einer höher aufgestellten Aspiratorflasche verbunden. Indem man dann den Quetschhahn öffnet und den Stopfen *d* dreht, fliesst Wasser über die ganze innere Oberfläche des Gefässes *A*, wodurch dasselbe völlig ausgewaschen wird. Hierzu genügen bei sorgfältigem Arbeiten ca. 250 ccm Wasser. Die Röhre *g* wird geschlossen, Röhre *e* aufwärts gezogen, bis das untere Ende sich im Stopfen befindet, dann die Ausflussspitze der Bürette tiefer in *B* gesenkt. Man lässt nun zunächst 20,5 ccm und dann weiter tropfenweise Oxalsäure bis zur Beendigung der Reaction zufliessen.

Beispiel: 50 ccm der Barytlösung entsprachen 24,5 ccm Oxalsäure. Die Temperatur war 4° C., der Barometerstand 743,5 mm. Das Volum des Apparates betrug 6177 ccm; hiervon gehen ab 50 ccm für die Barytlösung. Die hinterbleibenden 6127 ccm entsprechen einem Normalvolum von 5907,3 ccm. Verbraucht wurden 21,1 ccm Oxalsäure, mithin waren 3,4 mg

CO_2 in 5907,3 ccm Luft von 0° und 760 mm Druck. Dies entspricht 2,926 Vol. CO_2 in 10000 Vol. Luft.

Fleck[1]) benutzt als Probeflüssigkeit eine Lösung von 15—20 Barythydrat in 1 Liter Wasser. Als Indicator dient Rosolsäure. Zum Zurücktitriren verwendet er eine verdünnte Salpetersäure, von welcher 25 ccm genau 25 ccm Barytlösung neutralisiren. Die Anwendung der Salpetersäure statt Oxalsäurelösung ist nach Fleck desshalb vortheilhafter, weil letztere durch theilweise Zersetzung in verdünnter Lösung ihren Gehalt nach mehrwöchiger Aufbewahrung leicht verändert und weil sich durch das Ausbleiben eines Niederschlages bei der Nachtitrirung der Barytlösung die Beendigung der Reaction viel sicherer feststellen lässt. Fleck füllt eine Glasflasche von 8—10 Liter Inhalt mit der Luft, fügt 50 ccm der Barytlösung zu, überlässt die mittelst Gummikork dicht verschlossene Flasche 12 Stunden sich selbst, füllt alsdann die trübe Barytlösung in mit Glasstopfen verschliessbare Glascylinder, lässt darin absitzen, pipettirt 25 ccm der geklärten Barytlösung ab und titrirt mit Salpetersäure zurück.

1 g Barythydrat erfordert zur Neutralisation 0,6315 g wasserfreie Salpetersäure und absorbirt 0,2573 g = 129,59 ccm Kohlensäure. Bei 0° und 760 mm Barometerstand wiegt 1 Liter Kohlensäure 1,987 g.

c) Die gasvolumetrische Bestimmung der Kohlensäure der Luft ist durch das sinnreiche Verfahren von Pettersson[2]), welcher zuerst das Druckcompensationsrohr in die Gasanalyse einführte, zu einer leichten Aufgabe geworden. Die direct am Apparate ohne jegliche Correction für Temperatur und Druck ablesbaren Resultate sind auf 0,01 Proc. genau.

4. **Kohlenoxyd.** a) Allgemeines. F. Fischer[3]) hat in einer Abhandlung „zur Beurtheilung von Heizungs- und Lüftungsanlagen" eine sehr vollständige Zusammenstellung der Litteratur über Schädlichkeitsgrenzen und Nachweis des Kohlenoxydes gebracht, welcher wir hier mehrfach gefolgt sind.

Nach Biefel und Poleck[4]) bewirkten 2 Th.[5]) Kohlenoxyd nach 2 Stunden Scheintod, 0,4 Th. in 1000 Th. Luft genügten aber schon, Kaninchen matt zu machen.

---

[1]) „Die Chemie im Dienste der öffentlichen Gesundheitspflege". Dresden **1882**, 161.

[2]) Pettersson und Palmquist (Ber. **20**, 2129; Z. anal. Ch. **1888**, 382). Der Apparat ist im 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden" beschrieben und abgebildet.

[3]) Z. angew. Ch. **1889**, 245.

[4]) Wagner-Fischer's Jahresber. **1880**, 354 u. 906.

[5]) Es empfiehlt sich nach Fischer (l. c. S. 246), bei allen Luftuntersuchungen den Gehalt im Verhältniss auf 1000, somit Cubikcentimeter im Liter, Liter im Cubikmeter anzugeben.

Nach Gruber[1]) liegt die Grenze der Schädlichkeit des Kohlenoxyds bei einer Verdünnung von 0,5 Th.

Fodor[2]) fand, dass bei einem Gehalte von 4 resp. 3,1 Th. Kohlenoxyd Thiere nach 4 resp. 24 Stunden betäubt werden und dass selbst 1,3 Th. noch schwere Erscheinungen hervorrufen, wenn die betreffende Luft mehrere Tage auf den Organismus einwirkt. Nun ist aber der Mensch noch empfindlicher gegen Kohlenoxyd als Thiere, wie auch Friedberg[3]) nachgewiesen hat und wie daraus folgt, dass sich Thiere leicht von der Betäubung erholen, Menschen aber, sobald sie die Besinnung verloren haben, selten dem Leben erhalten werden können. Die Schädlichkeit des Kohlenoxydes wird aber unzweifelhaft nicht erst dann beginnen, wenn es bereits Bewusstlosigkeit und Erstickungsanfälle hervorruft. Weitere Versuche mit Kaninchen zeigten, dass bei 0,5 Th. Kohlenoxyd das Athmen erschwert wurde; die Thiere taumelten, nahmen kein Futter zu sich und waren selbst bei 0,23 Th. noch schläfrig, so dass also noch bei dieser Verdünnung das Kohlenoxyd die Gesundheit schädigt. Nach Fodor werden selbst 0,04 Th. Kohlenoxyd in 1000 Th. Luft für das Wohlbefinden nicht gleichgültig sein.

Uffelmann[4]) betont, dass hier Thierversuche nicht entscheiden können. Er selbst verspürte nach halbstündigem Einathmen einer nur 0,4 Th. kohlenoxydhaltigen Luft Kopfschmerz, Schwindel und erhebliche Mattigkeit.

Berücksichtigt man, dass die Empfindlichkeit verschiedener Personen gegen Kohlenoxyd sehr ungleich ist, so dass zuweilen von 2 Leuten, welche derselben kohlenoxydhaltigen Atmosphäre ausgesetzt waren, nur der Eine starb, während der Andere mit leichten Kopfschmerzen davon kam — eine Erscheinung, die nach Hirt vielleicht in einer eigenthümlichen Beschaffenheit des Blutes begründet ist —, so wird man nach Fischer (l. c.) die Schädlichkeitsgrenze auf etwa 0,3 Th. setzen dürfen, wenn auch zugegeben werden soll, dass viele Leute, namentlich Raucher, grössere Kohlenoxydmengen ohne direct nachweislichen Schaden ertragen. Da ferner die Verunreinigung der Zimmerluft durch Kohlenoxyd aus der Heizung vermeidbar ist, so muss man von einer dem Heizapparat entströmenden Luft nach Fischer verlangen, dass sie diesen Grenzgehalt mindestens nicht überschreitet. In der Zimmerluft selbst soll weder durch Palladium noch durch die Blutprobe Kohlenoxyd deutlich nachweisbar sein.

b) Nachweis des Kohlenoxydes. Böttger[5]) verdanken wir die

[1]) Arch. Hygiene **1883**, 503; **1884**, 246.
[2]) V. öff. Ges. **1880**, 377.
[3]) „Vergiftung durch Kohlendunst". Berlin 1866.
[4]) Arch. Hygiene **1884**, 207.
[5]) J. pr. Ch. **76**, 233.

werthvolle Beobachtung, dass mit Palladiumchlorür getränktes Papier durch Kohlenoxyd schwarz wird. Gottschalk[1]) ersetzte das Palladiumchlorürpapier durch die Natriumpalladiumchlorürlösung, mittelst welcher er beim Durchleiten von 0,22 Th. kohlenoxydhaltiger Luft noch eine schwarze Fällung von Palladium erhielt. Er gab für die hierbei vor sich gehende chemische Reaction die zwei Gleichungen an:

1. $CO + Pd\,Na_2\,Cl_4 = 2\,Na\,Cl + Pd + CO\,Cl_2$
2. $CO\,Cl_2 + H_2\,O = CO_2 + 2\,HCl.$

Demnach müsste man das hierbei absorbirte Kohlenoxyd auch quantitativ bestimmen können durch titrimetrische Ermittelung der secundär gebildeten Kohlensäure, was indessen Fischer[2]) nicht gelang.

Zum qualitativen Nachweis des Kohlenoxydes wird nach Fodor[3]) feines Filtrirpapier in eine neutrale Lösung von 0,2 g Palladiumchlorür in 100 ccm Wasser getaucht, getrocknet und dann in Streifen geschnitten. Hierauf füllt man eine 10 Liter fassende Flasche mit der zu untersuchenden Luft, bringt einige Cubikcentimeter reines Wasser und an einem Platindraht das Palladiumpapier[4]) hinein und verkorkt die Flasche. Bei 1,5 Th. Kohlenoxyd zeigt sich auf dem Papier schon nach einigen Minuten ein schwarzes, glänzendes Häutchen, bei 0,1 Th. nach 2—4 Stunden, bei 0,05 Th. nach 12—24 Stunden. — Man kann auch verdünntes Blut (50 ccm einer Lösung von 1 Th. frischem Rindsblute und 50 Th. Wasser) wiederholt mit der zu untersuchenden Luft[5]) schütteln und das aufgenommene Kohlenoxyd in Palladiumlösung (1 Th. Chlorpalladium in 500 Th. Wasser) leiten. Auf diese Weise ist noch 0,04 Th. Kohlenoxyd zu erkennen.

---

[1]) „Die Nachweisbarkeit des Kohlenoxyds". (Leipzig 1877, 2.)

[2]) Dingl. **235**, 441.

[3]) V. öff. Ges. **1880**, 377.

[4]) Man hängt zweckmässig gleichzeitig Bleipapier an einem Platindraht in die Flasche. Bleibt letzteres ungefärbt, so rührt eine entstandene Schwärzung des Palladiumpapieres, wenn auch nicht sicher von Kohlenoxyd, so doch sicher nicht von Schwefelwasserstoff her.

[5]) Man wählt eine etwa 6 l fassende Glasflasche und wiederholt bei sehr geringem Kohlenoxyd-Gehalt das Einfüllen der Luft 6 mal, indem man also die Flüssigkeit jeweils vorher ausgiesst. Man verschliesst jedes Mal und schüttelt stark, so dass die Flüssigkeit ringsum an der Wandung sich vertheilt, stellt 2 Minuten hin, schüttelt auf's Neue und wiederholt dies 4—5 mal. Dann entleert man die Blutlösung, prüft zunächst die Farbe derselben durch einen Vergleich mit einer nicht zur Untersuchung verwendeten Blutprobe gleicher Herkunft und Verdünnung, bringt das Blut in ein Kölbchen, erwärmt auf 90—95° unter Hindurchleiten von reiner atmosphärischer Luft, welche dann durch die in Kugelapparaten befindliche Palladiumlösung geht. (Empfindlichkeit bis auf 0,004 Proc. Kohlenoxyd!)

Auch eine quantitative Bestimmung hat Fodor (l. c.) angegeben. Bei der grossen Giftigkeit des Kohlenoxydes wird zwar in den meisten Fällen sein qualitativer Nachweis mittelst Palladiumpapieres, wodurch ja gleichzeitig ein annäherndes Urtheil über den ungefähren Gehalt gewonnen wird, hinreichen. Wird jedoch eine quantitative Bestimmung nothwendig, resp. gewünscht, so bedient man sich zweckmässig der nachstehenden Fodor'schen Methode.

Man saugt eine grössere Menge Luft durch mehrere, mit neutraler Palladiumchlorürlösung gefüllte Kugelapparate. Der nach der Gleichung

$$Pd\,Cl_2 + CO + H_2O = Pd + 2\,HCl + CO_2$$

sich bildende Niederschlag (53,24 Th. Palladium = 14 Th. Kohlenoxyd) wird auf einem Filter gesammelt, dann sammt dem in den Gläsern gebliebenen in Königswasser gelöst, zur völligen Trockne verdampft und in schwacher Salzsäure gelöst. Zu der verdünnten sauren, im Wasserbade erwärmten Palladiumlösung lässt man so lange Jodkalium zufliessen, (1,486 g reines Jodkalium in 1 Liter), als sich noch schwarzes Palladiumjodid abscheidet. Um diese Grenze zu finden, filtrirt man einige Cubikcentimeter ab und fügt 1 Tropfen Jodkaliumlösung hinzu, wodurch keine braune Trübung mehr entstehen darf. 1 ccm Jodkaliumlösung entspricht 0,1 ccm Kohlenoxyd.

Diese quantitative Bestimmung erfordert aber, wie Fischer (l. c.) betont, entschieden Vorsicht, da auch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium, Wasserstoff, Methylen, Aethylen, welche in der Luft vorkommen können, zersetzend auf die Palladiumlösung einwirken.

Den spectralanalytischen Nachweis des Kohlenoxydes im Blute empfahl zuerst Hoppe-Seyler[1]).

Selbst kleinste Mengen Kohlenoxyd werden mit dem Wolff'schen Apparate[2]) ermittelt. In den eingezogenen Theil bei *d* (Fig. 110) wird von oben ein kleiner Bausch Glaswolle eingeführt, lose eingedrückt und alsdann der übrige Theil des Rohres bis *f* mit mässig feinem Glaspulver angefüllt. Das Pulver habe die Feinheit von mittelfeinem Schiesspulver, werde von allem feineren Staube abgesiebt, mit Salzsäure digerirt, auf das Sorgfältigste ausgewaschen und getrocknet. Das Glaspulver wird von oben mit Wasser befeuchtet, das überschüssige Wasser mittelst der Luftpumpe bei *e* abgesogen und bei *c* entfernt.

Darauf werden 2 ccm auf $^1/_{40}$ verdünnten Blutes mit einer Pipette von oben auf das feuchte Glaspulver getröpfelt und wird durch leichtes

---

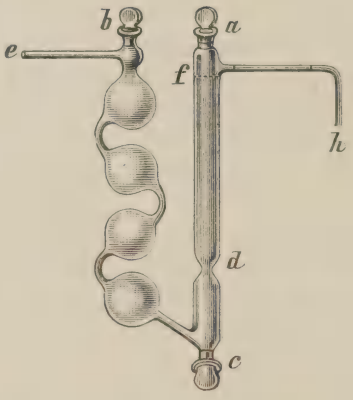
[1]) Z. anal. Ch. **1864**, 439.

[2]) Aus dem Corresp.-Bl. d. Ver. anal. Chem. **1880**, mitgeth. in der „Praxis des Nahrungsmittel-Chemikers" von Elsner, 4. Aufl., S. 393; Wagner-Fischer's Jahresber. **1880**, 351.

Blasen mit dem Munde bei *h*, nach Schluss von *a*, eine gleichmässige Durchdringung und Färbung der feuchten Glaspulverschicht bis zur Glaswolle bewirkt.

So vorgerichtet, verbindet man den Apparat, und zwar je nachdem 10 Liter Luft durch gesogen oder durch getrieben werden sollen, *e* oder *h* mit der betreffenden Flasche oder dem Aspirator. Zur Füllung bedient man sich einer doppelt tubulirten, 10 Liter fassenden Flasche, durch deren Tuben rechtwinklig gebogene Röhren gehen, von welchen eine bis auf den Boden reicht und die beide mit durch Schraubenklemmer verschliessbaren Gummischläuchen versehen sind. Die Füllung geschieht durch Abziehen des in der Flasche enthaltenen Wassers, die des Gases durch Zufliessenlassen von neuem Wasser.

Fig. 110.



Der Luftstrom ist mit Hülfe der Schraubenquetschhähne so zu regeln, dass durchschnittlich 1000 ccm binnen 20—25 Minuten den Apparat passiren. Um die Gaspassage besser zu beobachten, werden, nachdem das Glas mit Blutwasser getränkt ist, bei *b* 2—3 ccm Wasser hineingegeben, die nach Beendigung des Versuches bei *c* wieder abgelassen werden. Sind 10 Liter Luft durch den Apparat gegangen, so wird zunächst der Stöpsel bei *c* geöffnet, um das Sperrwasser abzulassen, darauf unter *c* ein kleines Reagensglas gestellt, welches für den Raum von 3 ccm eine Marke trägt, und alsdann bei *a* nach Entfernung des Stöpsels langsam mit einer Pipette reines Wasser eingetröpfelt. Dasselbe verdrängt allmählich die Blutlösung aus der Glaspulverschicht und wird die Deplacirung fortgesetzt, bis die Flüssigkeit die am Reagensglase befindliche Marke erreicht hat. Nach Entfernung des Reagensglases deplacirt man weiter zur Reinigung des Glases, saugt die letzte Feuchtigkeit mittelst der Wasserluftpumpe ab und stellt den Apparat zum ferneren Gebrauche zurück.

Bei ursprünglicher Beschickung des Apparates mit 2 ccm auf $^1/_{40}$ verdünnten Blutes haben die in dem Reagensglase enthaltenen 3 ccm jetzt die Concentration von $^1/_{60}$. Zur spectroskopischen Beobachtung wird die Flüssigkeit in eine kleine, rechteckige, flache Flasche gefüllt, welche ca. 1,50 ccm aufzunehmen vermag und mit eingeschliffenem Stöpsel verschiebbar ist, und wird mit einem Tropfen Schwefelammoniumlösung durchgeschüttelt. Ein zweites Fläschchen wird mit der reinen Blutlösung, die ebenfalls mit einem Tropfen Schwefelammonium durchgeschüttelt wird, gefüllt.

Bekanntlich zeigt das reducirte Hämoglobin im reinen Blute nur einen breiten Streifen in Gelb, während Kohlenoxyd-Hämoglobin, einerlei ob in saurer oder alkalischer Lösung oder reducirt, überall zwei breite Bänder in Gelb hervorruft. Der eine Streifen des reducirten Hämoglobins liegt genau dort, wo zwischen den beiden Streifen des Kohlenoxyd-Hämoglobins das Gelb hervortritt. Die Beobachtung selbst wird mittelst eines empfindlichen Taschenspectroskopes ausgeführt und sind auf diese Weise noch 0,03 Volumprocente nachzuweisen.

Das für die Versuche nöthige Blut wird nach C. H. Wolff auf folgende Weise hergerichtet und aufbewahrt. Man vermischt defibrinirtes Blut mit dem gleichen Volumen kalt gesättigter Boraxlösung, hebt diese Mischung auf und versetzt beim jedesmaligen Gebrauch 1 ccm derselben mit 19 ccm Wasser, um die vorgeschriebene Verdünnung auf $^1/_{40}$ zu erreichen.

Zum Nachweise geringster Mengen von Kohlenoxyd leiten de la Harpe und Reverdin[1]) die zu untersuchende, durch Glaswolle oder Baumwolle filtrirte Luft über reine, trockne, im Oelbade und zweckmässig in einem Fractionirkölbchen befindliche Jodsäure und hierauf in eine Lösung von Stärkekleister in destillirtem Wasser. Das Kohlenoxyd wird hierbei zu Kohlensäure oxydirt und das gleichzeitig frei werdende Jod färbt den Stärkekleister blau. Man leitet die vorher durch Bleilösung gewaschene Luft im langsamen Strome durch die Jodsäure. Beim Durchleiten von 9 Liter Luft mit einem Gehalte von 1—2 Hunderttausendstel CO soll nach 20 Minuten noch eine sehr deutliche Blaufärbung erhalten werden.

Einen sehr scharfen Nachweis von Kohlenoxyd hat auch Winkler mitgetheilt. Man kann mittelst dieser Methode noch 0,01 ccm nachweisen. Man lässt das zu prüfende Gas durch ein zu einer feinen Capillare ausgezogenes Rohr in langsamem Strome durch etwa 3 ccm einer in einem Probircylinder befindlichen Kochsalz-Kupferchlorürlösung (Bereitung siehe unten). Dann verdünnt man mit dem 4 fachen Volumen Wasser und fügt einen Tropfen Natriumpalladiumchlorürlösung (S. 1094) hinzu. Je nach der Menge des vorhandenen Kohlenoxydes erhält man eine reichliche

[1]) Chem. Z. **1888**, 1726.

Ausscheidung von schwarzem Palladium, deutliche dunkle Wolken oder eine eben noch erkennbare Reaction.

Zur Bereitung der Kochsalz-Kupferchlorürlösung stellt man sich eine Auflösung von Kupferchlorür in gesättigter Kochsalzlösung her, welcher man zweckmässig wenige Tropfen Salzsäure zusetzt, um ihre Neigung, (grünes) Oxychlorid an der Luft abzuscheiden, einigermaassen zu benehmen.

Es sei hier noch die Prüfung auf Gasentweichung in geschlossenen Räumen nach Schauffler[1]) besprochen. Man wendet hierzu eine im Liter 3,75 g Palladiumchlorür und 1,25 g Goldchlorür enthaltende Lösung von Gold-Palladiumchlorür an. Nach Schauffler reicht eine derartige, 16 Mark kostende Lösung für 15—20 000 Versuche aus. Man bricht den aus weissem Filtrirpapier gebildeten Papierstreifen der Länge nach einmal, um nur drei Berührungslinien mit den Glasröhrchen, in welche das Papier kommt, zu haben und so einem Ankleben des Papieres an das Glas vorzubeugen.

Eine Anzahl 250 ccm fassender, ganz mit Wasser gefüllter Flaschen, die mit Kautschukstöpsel geschlossen sind, durch welche Glasröhren gehen, befinden sich in einem Korbe. Die in die Flaschen reichenden Enden der Glasröhrchen sind verschlossen, während in den anderen Enden Papierstreifen stecken und zwar nur so weit hineinreichend, dass sie gerade darin festhalten. Die Flaschen werden nun im Abstande von je 2 m längs der zu untersuchenden Gasleitung hingestellt, die Papierstreifen werden mit der Gold-Palladiumlösung befeuchtet, die Flaschen hierauf entleert und die Kautschukpfropfen umgekehrt in die nun mit Zimmerluft gefüllten Flaschen gesteckt. Man hat bei dieser Probe darauf Acht zu geben, dass in dem betreffenden Raume nicht mit Schwefelwasserstoff, Quecksilber oder Alkohol[2]) gearbeitet wird.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die von Carret[3]) behauptete Verunreinigung der Zimmerluft mit Kohlenoxyd[4]) durch eiserne Oefen nach Versuchen Michaud's[5]) und der Commission der französischen Akademie[6]) nur dann stattfindet, wenn die Oefen rothglühend sind. Nach Regnault und Chevreul[7]) kann Kohlenoxyd nur durch Verkohlung des

---

[1]) J. Gasbel. **1888**, 834 aus J. des usines à gaz; Biedermann's „Techn.-chem. Jahrb." **11**, 208.

[2]) Auch Alkoholdampf macht das Papier schwarz, während es sich in mit Zwiebelgeruch gesättigter Luft gelb färbt.

[3]) C. r. **60**, 793; **61**, 417.

[4]) Wir folgen bei diesen Literaturcitaten der schon S. 1092 erwähnten Abhandlung von Fischer.

[5]) C. r. **60**, 966; **66**, 271.

[6]) C. r. **68**, 1006.

[7]) C. r. **60**, 794.

auf die eisernen Heizflächen abgesetzten organischen Staubes in die Zimmerluft gelangen. — Die hierdurch gebildeten Kohlenoxydmengen können nach Fischer (l. c.) offenbar nur bei grosser Fahrlässigkeit wahrnehmbar werden. Die hierbei gleichzeitig auftretenden empyreumatischen Stoffe machen sich z. B. bemerkbar, wenn ein Ofen nach längerer Zeit zum ersten Male wieder geheizt wird, ohne vorher abgestäubt zu sein. Diese Luftverunreinigung mit Kohlenoxyd lässt sich nach Fischer somit vermeiden, wenn man durch Aussetzen der Heizapparate mit feuerfesten Steinen das Glühendwerden der Eisenwände verhütet.

5. Die Bestimmung der **organischen Substanzen, des Staubes**[1]) und der **Mikroorganismen** beginnt erst in neuester Zeit ausgebildet zu werden. Die Thatsache, dass einerseits als Maassstab für die Stärke der Verunreinigung der Luft ihr Kohlensäuregehalt nicht betrachtet werden kann und dass andererseits weder die Höhe des Gehaltes an Kohlensäure, Wasserdampf und Kohlenoxyd, noch eine besonders abnorme Höhe der Temperatur, noch endlich ein Mangel an Sauerstoff die bekannten schädlichen Wirkungen überfüllter Räume genügend erklären, führte zur Vermuthung, dass diese krankmachenden (Kopfweh, Uebelkeit, Ohnmacht erzeugenden) Ursachen wahrscheinlich in gewissen Ausscheidungen der Athmungsorgane, in den Ausdünstungen der Haut und in verschiedenen Zersetzungsprocessen, welche in den Kleidern und auf der oft ungenügend gepflegten Haut des Menschen vor sich gehen, zu suchen sind[2]). Eine unmittelbare Consequenz dieser Erkenntniss ist die erhöhte Aufmerksamkeit, welche man neuerdings der Bestimmung der organischen Substanzen, des Staubes und der Mikroorganismen zuwendet.

Uffelmann[3]) bestimmte die organischen Stoffe in der Luft durch eine Lösung von Kaliumpermanganat, von welcher 1 ccm 0,395 mg enthielt, somit 0,1 mg = 0,07 ccm Sauerstoff abgab. An einem 1 Liter fassenden Sauger war durch eine Klammer in senkrechter Lage ein Reagensglas befestigt, welches vorher durch Kochen mit Kalipermanganatlösung von allen oxydirbaren Stoffen befreit worden war. Dasselbe erhielt eine Füllung von 9 ccm reinsten, selbst destillirten Wassers und genau 1 ccm Kalipermanganatlösung nebst einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und wurde dann mit einem doppelt durchbohrten Kautschukkork geschlossen. Durch die eine Oeffnung reichte ein in Kalipermanganatlösung mehrfach ausgespültes Glasrohr bis zum unteren Ende des Reagensglases. Dieses Glasrohr hatte oberhalb des Korkes eine halbkugelförmige Aus-

[1]) Nach Uffelmann (Arch. Hyg. **1888**, 262) ist die grösste Menge der oxydirbaren organischen Stoffe in der Luft staubartig.

[2]) Vergl. Landauer, „Fortschritte der Hygiene“, Chem. Z. **1892**, 815 und Uffelmann, (Arch. Hyg. **1888**, 262).

[3]) Arch. Hyg. **1888**, 262; Z. angew. Ch. **1888**, 657.

buchtung und enthielt hier reinste, mit Kalipermanganat behandelte, dann mit reinstem destillirten Wasser ausreichend gespülte und wieder getrocknete, nach dem Trocknen zerkleinerte Glaswolle, oder auch geglühte und zerkleinerte Asbestmasse, gepresst in 2 cm hoher Schicht. Durch die zweite Oeffnung des Kautschukkorkes reichte ein anderes Glasrohr nur eben bis an die untere Fläche des Korkes und war an seinem, den letzteren nach oben überragenden Ende durch einen Kautschukschlauch mit einem rechtwinklig gebogenen Glasrohr verbunden, welches aus einem, die obere Oeffnung des Saugers luftdicht schliessenden Kautschukkorke hervorging. Wurde der unten am Sauger befindliche Hahn geöffnet, so floss hier das Wasser (1 Liter) ab, und gleichzeitig drang Luft durch die Glaswolle und das lange Glasrohr in die Kalipermanganatlösung des Reagensglases, aus ihr in das kürzere Glasrohr und durch letzteres, bezw. den Kautschukschlauch und das rechtwinklig gebogene Glasrohr in den Sauger. Nach vollständiger Entleerung des letzteren, worauf etwa 12 Minuten verstrichen, wurde er neu gefüllt und dies wiederholt, bis 10, 15, 20 oder noch mehr Liter Luft hindurchgegangen waren. Es wurde sodann die Glaswolle, bezw. die Asbestmasse, mit 60 ccm reinsten destillirten Wassers, 2 ccm Kalipermanganatlösung, 1 ccm verdünnter Schwefelsäure in einem reinen Glase übergossen, geschüttelt, 5 Minuten lang gekocht und mit Oxalsäure (0,7875 : 1000 in zehnfacher Verdünnung) titrirt. Ebenso wurde die im Reagensglase befindliche Kalipermanganatlösung 5 Minuten lang gekocht und mit dieser verdünnten Oxalsäurelösung titrirt.

Um die staubförmigen organischen Stoffe der Luft zu bestimmen, wird nach Uffelmann eine 10 Liter fassende Flasche mit Leitungswasser ganz gefüllt, ein doppelt durchbohrter Kautschukstopfen fest aufgesetzt, durch die eine Oeffnung ein Glasheber tief eingeführt, in der anderen ein Glasrohr befestigt, welches mit seinem unteren Ende den Wasserspiegel nicht berührt, an dem oberen bauchigen Ende aber mit mehrfach ausgeglühter, ziemlich fest gepresster Asbestmasse reichlich 2 cm hoch gefüllt ist. Durch den Heber wird das Wasser in etwa 40 Minuten entleert. Man bringt sodann die Asbestmasse in 60 ccm reinstes Wasser, schüttelt stark, fügt 2 ccm Kaliumpermanganatlösung nebst 1 ccm verdünnter Schwefelsäure hinzu, kocht 5 Minuten lang und titrirt mit Oxalsäure zurück. Die Endreaction wird mit Hülfe eines Taschenspectroskopes festgestellt.

Um die Mikroorganismen nach Zahl und Art zu bestimmen, saugt man etwa 20 Liter Luft durch 5 ccm Wasser und einen Glaswollbausch, mischt beide und setzt Nährgelatine zu. Oder man stellt Platten mit Nährgelatine, sterile Fleischbrühe o. dgl. in dem betreffenden Raume auf.

Bei der Bestimmung der organischen Stoffe verbrauchten 10 Liter Luft auf dem Hofe der Universität Rostock 0,15 bis 1,27 ccm Perman-

ganatlösung, auf freiem Felde 0,10 bis 1,02 ccm und an der Küste 0,06 bis 0,40 ccm. Durch Regen wird der Gehalt der Luft an organischen Stoffen geringer. Die grösste Menge der oxydirbaren organischen Stoffe in der Luft ist staubartig.

Die Menge der in 1 cbm Luft enthaltenen Keime schwankte im Sommer auf dem Universitätshofe zwischen 150 und 1300, auf freiem Felde 150 bis 750, am Strande 50 bis 300. Im Allgemeinen war der Gehalt der Luft an Mikroben gross bei hohem Gehalt an organischen Stoffen. Die Mikroorganismen bestanden zu etwa $^2/_3$ aus Spaltpilzen.

Als Maassstab für die Stärke der Verunreinigung der Luft ist der Kohlensäuregehalt nicht wohl zu betrachten, viel besser eignet sich hierzu der Gehalt an organischen Stoffen. Uffelmann schlägt vor, die Luft nicht mehr als rein zu erklären, von welcher 1 cbm mehr als 12 ccm Sauerstoff zur Oxydation erfordere. Bei diesem Gehalte vermag der normale Geruchssinn eben die Anwesenheit unangenehmer Riechstoffe in der Luft wahrzunehmen.

Canalluft enthielt 0,6 bis 2 Proc. Kohlensäure (vgl. Wagner-Fischer's Jahresb. 1883 S. 1189). Die organischen Stoffe in 10 Liter Canalluft erforderten nur 1,24 ccm Permanganatlösung, somit für 1 cbm 8,68 ccm Sauerstoff. 10 Liter enthielten 0 bis 8, im Mittel 3 Keime.

Die Bestimmung der organischen Substanzen in der Luft ist keineswegs so einfach und leicht, als sie sich in der Beschreibung auf dem Papiere ausnimmt.

Archarow[1]) hat nun eine Arbeitsvorschrift gegeben, bei deren Befolgung man den Unterschied im Gehalte der Luft an organischen Stoffen für verschiedene Wohnräume ermitteln kann, wenn dieser Unterschied mindestens 25 Proc. beträgt. Die Luft muss in sehr kleinen Bläschen durch die vorher stark angesäuerte Chamäleonlösung gehen, welche letztere bis zu einer bestimmten Temperatur (am besten 43° C.) erwärmt wird und keine zu starke Concentration haben darf. Am geeignetsten erwies sich eine Lösung von 0,026 g $KMnO_4$ in 1 Liter. Alle beim Versuche benutzten Utensilien müssen vorher durch Sieden mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung vollständig gereinigt werden, und die Durchführung der Untersuchung soll stets auf dieselbe Weise vorgenommen werden. Der von Archarow benutzte Apparat bestand aus einer 39 cm langen und 1 cm weiten, dickwandigen Eprouvette aus Glas, welche an ihrem oberen Ende zur Aufnahme eines doppelt durchbohrten Gummistöpsels erweitert ist und zur Aufnahme der mit Schwefelsäure angesäuerten Chamäleonlösung dient. Durch die Bohrungen des Stopfens geht eine kurze

[1]) Arch. Hyg. **1891**, 229; Hygien. Rundschau **1892**, 126; referirt von Landauer in seinen „Fortschritten der Hygiene", Chem. Z. **1892**, 815.

und eine bis fast auf den Boden des Probirrohres reichende Glasröhre, an deren unterem Ende 3 oder 4 feine Einschnitte gemacht sind, welche bewirken, dass die Luft bei der Aspiration in Form feinster Bläschen durch die Chamäleonlösung perlt. Drei solcher, mit je 10 ccm Chamäleonlösung gefüllter Eprouvetten werden durch Gummischläuche miteinander verbunden. Die Luft, welche ein mit Manometer versehener Aspirator ansaugt, passirt vor dem Eintritt in den Apparat eine sich allmählich erweiternde Glasröhre mit reinster, in sehr verdünnter Kaliumpermanganatlösung gekochter und mit destillirtem Wasser gewaschener Glaswolle, die allen Staub zurückhält. Die vom Verf. bei 15 Analysen erhaltenen Zahlen zeigen untereinander eine ganz befriedigende Uebereinstimmung.

Welz[1]) hat eine während eines vollen Jahres durchgeführte bacteriologische Untersuchung der Luft von Freiburg i. Br. vorgenommen. Sein Verfahren bestand im Princip darin, dass er 10 Liter Luft durch Glaskölbchen sog, welche mit einer aus 6 Th. Glycerin und je 7 Th. Bouillon und Wasser bestehenden Flüssigkeit gefüllt waren. Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Gehalt der Luft an Spaltpilzen im Freien und in menschlichen Wohnungen, welche sonst unter guten sanitären Verhältnissen stehen, liess sich nicht nachweisen. Einen auffallend erhöhenden Einfluss auf die Bacterienmenge hatten bei hoher Temperatur die Nebel. Die auf Bergen angestellten Luftuntersuchungen zeigten eine wesentlich geringere Menge und eine gleichmässigere Verbreitung weniger Arten.

Schliesslich sei hier noch eine einfache Methode der Luftuntersuchung auf pathogene Keime mitgetheilt, die nach Emmerich und Trillich[2]) bestens empfohlen werden kann, wenn es sich nicht hierbei um genaue Zählung der Keime handelt.

In das obere Drittel einer 0,5 cm weiten und 10—15 cm langen Glasröhre bringt man einen Pfropf aus Watte oder Glaswolle und verschliesst die beiden Oeffnungen der Röhre ebenfalls mit Wattepfröpfen. Nun wird die Röhre bei 160° sterilisirt. Nach dem Erkalten verbindet man das untere Ende der Röhre mit einem Aspirator, dann nimmt man den äusseren Wattepfropf des oberen Endes ab und saugt ca. 100—200 Liter Luft durch die Röhre. Bei nicht zu schneller Aspiration bleiben die Keime in dem im oberen Drittel der Röhre befindlichen Watte- oder Glaswollepfropf zurück. Nach Beendigung der Aspiration flambirt man sowohl das obere als das untere Ende der Röhre, entfernt aus letzterem den Wattepfropf und schiebt mittelst geglühtem Platindraht den Watte- oder Glaswollepfropf, welcher die Keime der durchgesaugten Luft enthält, in ein

[1]) Zeitschr. f. Hygiene **1892**, 121; Hygien. Rundschau **1892**, 125 (nach dem oben citirten Referate von Landauer in Chem. Z.).

[2]) „Anleitung zu hygienischen Untersuchungen“ **1889**, 173.

Gelatineröhrchen. Die Gelatine wird verflüssigt, gut gemischt und auf eine Glasplatte ausgegossen. Der Wattepfropf wird mit zwei sterilisirten Pincetten zerzupft und die Fasern gleichmässig in der Gelatine vertheilt. Man kann dann später die Colonien bei 80facher Vergrösserung untersuchen, isolirt abimpfen etc. Wenn es sich nicht um genaue Zählung, sondern um Untersuchung der Luft auf pathogene Keime handelt, leistet diese einfache Methode, wie schon erwähnt, die besten Dienste.

Kommt es jedoch auf genaue Ermittelung der Zahl der Luftkeime an, dann wendet man zweckmässig die Methode von Petri[1]) an, mit welcher man wesentlich grössere Zahlen erhält als mit der eben beschriebenen Methode.

Zur Bestimmung des Staubgehaltes der Luft saugt Aitken etwas Luft in einen kleinen, mit feuchter, staubfreier Luft gefüllten Behälter und zählt die gebildeten Nebeltröpfchen. Maurer[2]) beschreibt den Apparat genauer. Gebirgsluft enthält in 1 ccm etwa 200, Luft in Städten u. s. w. 200000 Staubtheilchen.

Schliesslich sei hier noch hingewiesen auf die quantitative Bestimmung der in der Luft enthaltenen Mikroorganismen nach Hesse[3]) und auf den einfachen Apparat zur Bestimmung der Zahl der Mikroben in der Luft von Lucas[4]).

---

[1]) Zeitschr. f. Hygiene **1887**, Bd. III, S. 1; Emmerich und Trillich, „Anleitung zu hygienischen Untersuchungen“ **1889**, 173. Die Petri'sche Methode ist im 3. Bd. unserer „Untersuchungs-Methoden“ beschrieben.

[2]) Z. Instr. **1891**, 292; Z. angew. Ch. **1892**, 77.

[3]) Mittheil. a. d. kaiserl. Gesundheitsamte **2**, 182; Chem. Centralbl. **15**, 251.

[4]) Pharm. Journ. and Trans. **1891**, 65 und 3. Bd. der „Untersuchungs-Methoden“.

Wasser.

Von

Dr. O. Mertens,

technischer Chemiker in Cassel.

Die Untersuchung des Wassers ist, je nachdem es zu häuslichen oder gewerblichen Zwecken benutzt werden soll, eine verschiedene. Während bei der Untersuchung von Trinkwasser die quantitative Bestimmung des Gesammtrückstandes, der Schwefelsäure, des Chlors, der Salpetersäure, der salpetrigen Säure, des Kalks (der Magnesia), des Ammoniaks und der organischen Substanzen von grosser Wichtigkeit ist, genügt für die Prüfung eines Wassers zu gewerblichen Zwecken die Bestimmung des Rückstandes, der alkalischen Erden, des Chlors, der Schwefelsäure und des Eisenoxyduls vollkommen. Ja der mit diesen Untersuchungen vertraute Chemiker wird in vielen Fällen schon aus der qualitativen Untersuchung sein Urtheil über die Brauchbarkeit eines Wassers zu gewerblichen Zwecken abgeben können.

Alle sonst noch gewöhnlich im Wasser vorkommenden Bestandtheile: Kieselsäure, Kohlensäure, Thonerde, Alkalien, Phosphorsäure etc. sind für die Brauchbarkeit eines Wassers von nur untergeordneter Bedeutung, wesshalb ich die Art und Weise ihrer Bestimmung möglichst kurz am passenden Orte angeben werde.

Auf den Nachweis von mineralischen Giften oder weiteren zufällig in das Wasser gelangten Verunreinigungen kann hier weiter keine Rücksicht genommen werden.

1. Bestimmung des festen Rückstandes, der mineralischen Substanzen und des Glühverlustes.

500—1000 ccm Wasser werden in einer gewogenen Platin- oder Nickelschale bei gelinder Wärme an einem staubfreien Orte bis fast zur Trockne verdampft; den letzten Rest des Wassers verjagt man, um etwaige Verluste durch Spritzen zu vermeiden, am besten auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird schliesslich längere Zeit im Luftbade bei 100° C. (höhere

Temperatur ist zu vermeiden, da sonst leicht Verluste durch Verflüchtigung entstehen) bis zum constanten Gewicht getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen.

Zur Bestimmung der mineralischen Substanzen und des Glühverlustes wird der oben erhaltene Abdampfrückstand so lange bis zur schwachen Rothglut erhitzt, bis alle organischen Stoffe verbrannt und der Rückstand rein weiss geworden ist. Nach dem Erkalten wird derselbe, um den durch Glühen entstandenen Aetzkalk wieder in kohlensauren Kalk überzuführen, mehrmals mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon auf dem Wasserbade eingedampft und wieder bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Gewichtsdifferenz des ungeglühten und geglühten Rückstandes ergiebt einerseits den Glühverlust, andrerseits die mineralische Substanz. Der Glühverlust kann zur annähernden Bestimmung der organischen Substanzen dienen; dieselbe wird aber stets zu hoch ausfallen, sobald das Wasser grössere Mengen von Nitraten und Chloriden enthält.

2. Bestimmung der Kieselsäure, des Eisens und der Thonerde, des Kalkes und der Magnesia.

Der bei der vorigen Bestimmung erhaltene Rückstand wird zweckmässig zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia, sowie, falls dies verlangt wird, der Kieselsäure, des Eisens und der Thonerde verwandt. Zu diesem Zwecke wird der Rückstand mit Wasser und Salzsäure übergossen und in der bedeckten Schale so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis alle Kohlensäure verjagt ist. Hierauf wird die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und wiederum mit Salzsäure versetzt, wobei die Kieselsäure ungelöst zurückbleibt. Dieselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

Im Filtrate werden Eisen und Thonerde, Kalk und Magnesia in der gewöhnlichen Weise (s. Kalkstein S. 658) bestimmt.

3. Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien.

250—500 ccm Wasser werden mit Salzsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt und mit heissem Chlorbarium in geringem Ueberschusse versetzt. Der entstandene weisse Niederschlag wird nach dem Absetzen abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Sein Gewicht, mit 0,343 multiplicirt, giebt dann die Menge der im Niederschlage enthaltenen Schwefelsäure (SO_3) an. Zur Bestimmung der Alkalien werden Filtrat und Waschwasser zur Trockne verdampft, mit Wasser wieder aufgenommen, mit Ammoniak versetzt und kohlensaures Ammon so lange hinzugefügt, als dadurch noch

eine Fällung entsteht. Hat sich der Niederschlag vollständig abgeschieden, so wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und Filtrat und Waschwasser unter Zusatz von einigen Tropfen kohlensauren und oxalsauren Ammoniaks in einer Platinschale verdampft. Der trockne Rückstand wird zur Verjagung der Ammoniaksalze vorsichtig geglüht, der Rest in wenig heissem Wasser gelöst, durch ein möglichst kleines Filter in ein gewogenes Platinschälchen filtrirt und sammt dem Waschwasser auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der gut getrocknete Rückstand wird bis zum beginnenden Schmelzen der Alkalichloride erhitzt und nach dem Erkalten gewogen. Da eine Trennung der Alkalichloride nicht von praktischer Bedeutung ist, so übergehe ich dieselbe unter Hinweis auf grössere analytische Werke.

4. Bestimmung des Chlors.

In 100—200 ccm Wasser (bei geringem Chlorgehalt ist ein Eindampfen bis ca. auf die Hälfte zu empfehlen) wird das Chlor in bekannter Weise durch Titriren mit $^1/_{10}$ normaler Silberlösung unter Zusatz von einigen Tropfen neutralem chromsauren Kali bestimmt. Durch Multiplication der verbrauchten ccm Silberlösung mit 0,00355 erhält man die Menge des im Wasser enthaltenen Chlors.

5. Bestimmung der Salpetersäure.

Zur Bestimmung der Salpetersäure wendet man zweckmässig die Methode von Schulze, modificirt von Tiemann an, die auf der Zersetzung der Nitrate durch Salzsäure und Eisenchlorür in Stickoxyd, Eisenchlorid und Wasser und auf der Messung des gebildeten Stickstoffoxyds beruht. Zur Ausführung der Bestimmung bedient man sich des beistehend abgebildeten Apparates.

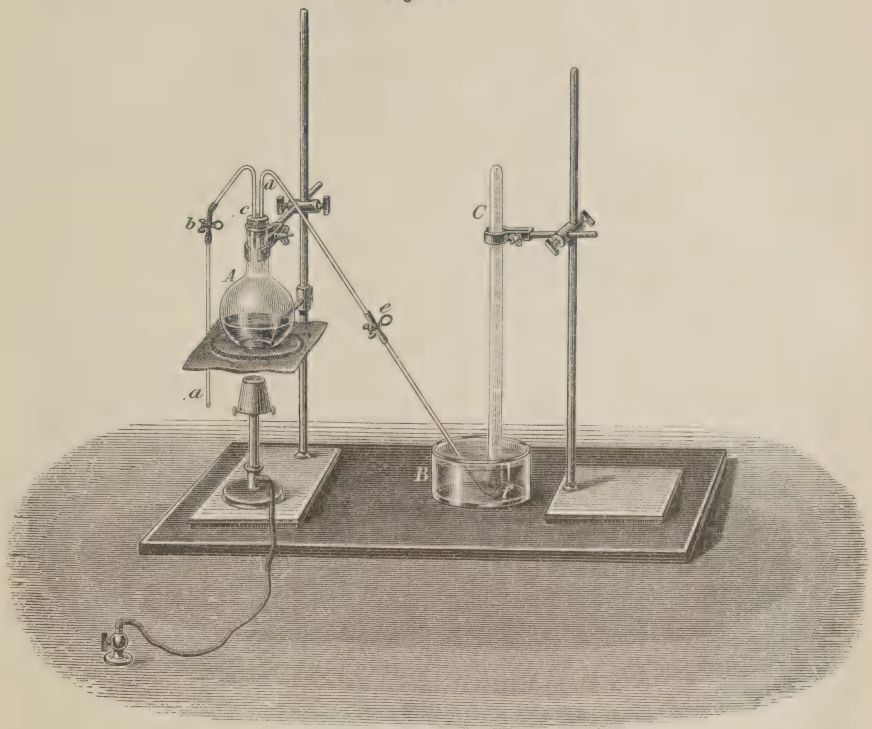
Das Zersetzungsgefäss *A*, ein Kölbchen von ca. 150 ccm Inhalt, ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen Durchbohrungen die Röhren *b c* und *d e* gehen, die bei *b* und *e* durch Kautschukschläuche mit den Röhren *a* und *f* verbunden und mit Quetschhähnen versehen sind. *b c* ist bei *c* ca. 2 cm unterhalb des Stopfens zu einer feinen Spitze ausgezogen, während *d e* mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet. *B* ist eine Glaswanne, die mit 10 proc. ausgekochter Natronlauge gefüllt ist, *C* ein in $^1/_{10}$ ccm getheiltes, mit derselben Natronlauge gefülltes Messrohr.

Die Bestimmung der Salpetersäure wird nun in folgender Weise ausgeführt:

Nachdem 250 ccm Wasser in einer Porzellanschale bis auf ca. 50 ccm eingeengt worden sind, spült man die Flüssigkeit sammt dem ausgeschie-

denen Niederschlag in das Zersetzungsgefäss *A* und fährt mit dem Einkochen derselben bis auf 15—20 ccm bei offener Röhre fort. Man taucht nun das untere Ende der Röhre *d e f* in das mit 20 proc. Natronlauge gefüllte Gefäss *B* und lässt die Wasserdämpfe durch dieselbe einige Minuten lang entweichen. Haben die Wasserdämpfe alle Luft aus dem Apparate vertrieben, so steigt, wenn man den Kautschukschlauch bei *e* mit dem Finger zusammendrückt, die Natronlauge schnell in *e f* zurück und fühlt

Fig. 111.



einen gelinden Schlag an demselben. Der Quetschhahn bei *e* wird dann geschlossen und das Einkochen, während *a b c* offen bleibt, so lange fortgesetzt, bis nur noch etwa 10 ccm im Zersetzungskolben vorhanden sind. Nachdem der Quetschhahn bei *b* geschlossen, wird die Flamme sofort entfernt und die Röhre *a* mit Wasser vollgespritzt, wobei man darauf zu achten hat, dass kein Luftbläschen bei *b* zurückbleibt. Nun wird die Messröhre *C* über das untere Ende des Rohres *d e f* geschoben, so dass die letztere ungefähr 2 cm in dieselbe hineinragt. Haben sich die Schläuche bei *b* und *e* zusammengezogen, so taucht man die Röhre *a* in ein kleines, mit 20 ccm ausgekochter Eisenchlorürlösung gefülltes Becherglas und lässt

durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahns bei *b* ca. 15 ccm derselben in das Zersetzungsgefäss *A* einfliessen. Hierauf taucht man die Röhre *a* in ein anderes, mit ausgekochter Salzsäure gefülltes Gläschen und lässt so viel von derselben nachfliessen, bis die Eisenchlorürlösung aus der Röhre *a b c* verdrängt ist. Man erwärmt nun den Kolben *A* schwach, bis sich die Schläuche bei *b* und *e* etwas aufblähen, ersetzt dann den Quetschhahn bei *e* durch die Finger und lässt bei stärker werdendem Druck das entwickelte Stickoxydgas langsam in die Messröhre *C* steigen. Schliesslich wird stärker und so lange erhitzt, bis sich das Gasvolum in *C* nicht mehr verändert. Ist dies erreicht, so entfernt man die Röhre *e f* aus dem Messrohre *C* und bringt dasselbe mittelst eines kleinen, mit Natronlauge gefüllten Porzellanschälchens in einen grossen, mit Wasser gefüllten Glascylinder. Nach halbstündigem Stehen ermittelt man die Temperatur des Wassers, liest den Barometerstand ab und ebenso das Volumen des Stickoxyds, indem man das Rohr an einer Klemme soweit emporzieht, dass die Flüssigkeit in demselben mit einem Cylinder in gleichem Niveau steht.

Das gefundene Volum wird nach der Formel

$$V_1 = \frac{V\ (b-w)}{(1+0{,}00366\ t)\ 760}$$ auf 0^0 und 760 mm Barometerstand reducirt, wobei V_1 das Volum bei 0^0 und 760 mm B., V das abgelesene Volum, b den Barometerstand in mm, w die Tension des Wasserdampfes und t die Temperatur des Wassers nach Celsius bedeutet. Aus dem gefundenen Volum erhält man die Salpetersäure in Milligrammen, wenn man V_1 mit 2,413 multiplicirt. Da im Wasser etwa vorhandene salpetrige Säure bei dieser Bestimmungsmethode ebenfalls als Salpetersäure gefunden wird, so muss man für jeden gefundenen Gewichtstheil salpetriger Säure 1,421 Gewichtstheile Salpetersäure in Abzug bringen.

Eine Aenderung des für diese Bestimmung gebräuchlichen Apparates hat Kratschmer (Z. anal. Ch. 1887, 608) angegeben, auf die hiermit verwiesen werden soll.

6. Salpetrige Säure.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure wird schnell und gut nach der Chamäleonmethode von Feldhausen-Kubel, die auf der Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure durch übermangansaures Kali beruht, ausgeführt. Man gebraucht zu derselben eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon, die 3,92 g im Liter enthält, ferner eine Lösung von übermangansaurem Kali, die durch Auflösen von 0,34—0,36 g dieses Salzes in 1 Liter Wasser erhalten wird. Den Titer des letzteren stellt man zweckmässig so, dass 1 ccm derselben 1 ccm der Eisenlösung und mithin 0,19 mg salpetriger Säure entspricht. Die Ausführung des Versuches geschieht folgendermaassen:

100 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit einem Ueberschuss von Chamäleonlösung (5—20 ccm) versetzt, 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) hinzugefügt und nun mit der Eisenlösung titrirt, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, worauf man erstere nochmals bis zur schwachen Röthung zusetzt. Zieht man von der Menge der verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleonlösung die der zugesetzten Eisenlösung entsprechenden Cubikcentimeter ab, so giebt die Differenz der verbrauchten Cubikcentimeter, multiplicirt mit 0,19, die in 100 ccm Wasser enthaltenen Milligramme salpetriger Säure an.

7. Bestimmung des Ammoniaks.

1000—2000 ccm Wasser verdampft man in einer Platin- oder Porzellanschale an einem ammoniakfreien Orte, nachdem sie mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt worden sind, zuerst über freiem Feuer, zuletzt auf dem Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand des verdampften Wassers bringt man in das Hüfner'sche oder Knop-Wagner'sche Azotometer (S. 68) und zersetzt ihn mit unterbromigsaurem Natron. Aus dem abgeschiedenen Stickstoff bestimmt man das im Wasser enthaltene Ammoniak. Steht ein solcher Apparat nicht zu Gebote, so kann man das Ammoniak aus dem oben erhaltenen Rückstand durch Destillation mit Natronlauge bestimmen, indem man das Destillat in verdünnter titrirter Schwefelsäure auffängt. Ist alles Ammoniak ausgetrieben, so ermittelt man die Menge der noch freien Säure mittelst titrirten Barytwassers und hieraus auch die Menge des Ammoniaks.

8. Bestimmung der organischen Substanzen.

Von allen bis jetzt zur Bestimmung der organischen Substanzen angeführten Methoden existirt keine, die vollständig ihren Zweck erfüllt. Da die meisten derselben ziemlich umständlich und immerhin von nur zweifelhaftem Werthe sind, so begnügt man sich ziemlich allgemein mit der Feststellung, wie viel übermangansaures Kali durch die im Wasser enthaltenen organischen Substanzen reducirt wird. Wenngleich nun diese Methode, da verschiedene organische Substanzen je nach ihrer Natur verschiedene Mengen übermangansaures Kali reduciren, ebenso wenig wie die andern einen Zahlenausdruck für die Menge der im Wasser enthaltenen organischen Substanzen giebt, so bietet sie doch immerhin einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung des zu untersuchenden Wassers. Zur Ausführung dieser von Kubel angegebenen Methode gebraucht man eine Oxalsäure, die 0,63 g im Liter enthält, sowie eine Chamäleonlösung, die man sich durch Auflösen von 0,32 g krystallisirten übermangansauren Kali in 1 Liter Wasser be-

reitet. Die Titerstellung der Lösungen muss genau unter denselben Verhältnissen wie späterhin beim Titriren der organischen Substanzen ausgeführt werden. Man verfährt hierbei wie folgt:

100 ccm destillirtes Wasser werden in einem geräumigen Kochfläschchen mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt und zum Sieden erhitzt. Darauf lässt man aus einer mit Glashahn versehenen Bürette 3—4 ccm Chamäleonlösung hinzufliessen, kocht die rothe Flüssigkeit genau 10 Minuten, fügt 10 ccm der titrirten Oxalsäurelösung und schliesslich zu der farblos gewordenen Flüssigkeit Chamäleonlösung bis zur schwachen Röthung hinzu. Bei der Bestimmung der organischen Substanz im Wasser verfährt man in ganz gleicher Weise. Man verwendet ebenfalls 100 ccm Wasser, 5 ccm Schwefelsäure und soviel Chamäleonlösung, dass die rothe Farbe der Flüssigkeit auch beim Kochen von genau 10 Minuten Dauer nicht verschwindet. Von den bei dem Versuche verbrauchten Cubikcentimetern Chamäleonlösung zieht man die zur Oxydation der 10 ccm Oxalsäure erforderlichen Cubikcentimeter ab und erhält aus der Differenz die zur Oxydation der organischen Substanz nothwendig gewesene Menge Chamäleonlösung. Gute Brunnenwässer gebrauchen nicht mehr als 1—2 ccm Chamäleonlösung zur Oxydation der organischen Substanz in 100 ccm. Enthält das Wasser salpetrige Säure, die ebenfalls reducirend auf das übermangansaure Kali einwirkt, so muss man für jeden gefundenen Theil salpetriger Säure 1,66 Th. Kaliumpermanganat in Abzug bringen. Sind grössere Mengen Ammoniak im Wasser enthalten, so dampft man das Wasser vor Ausführung der Untersuchung schnell auf etwa die Hälfte seines ursprünglichen Volumens ab, füllt es mit destillirtem Wasser wieder auf und verwendet es nun zur Bestimmung der organischen Substanz.

9. Bestimmung der Phosphorsäure.

1000 ccm Wasser werden in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, der Rückstand zur Zerstörung der organischen Substanz schwach geglüht, in Salpetersäure gelöst, von der etwa ausgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt und in dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrate die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon ausgefällt. Die weitere Behandlung des Niederschlages s. S. 574

Anhang.

I. Qualitativer Nachweis von salpetriger Säure, Salpetersäure und Ammoniak.

Salpetrige Säure. Zum qualitativen Nachweis der salpetrigen Säure versetzt man 50 ccm Wasser mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure oder Essigsäure von 1,040 spec. Gew. und fügt etwas Jodkalium-

stärkelösung[1]) hinzu. Tritt sofortige Blaufärbung ein, so ist die Gegenwart von salpetriger Säure nachgewiesen.

Nach Lajoux (Chem. Z. 1889, 308) werden zum Nachweis der salpetrigen Säure einige ccm Wasser in einer Porzellanschale eingedampft und einige Tropfen Acetophenol (3 g gereinigtes Phenol und 37 g Eisessig), sodann Wasser und Ammoniak zugesetzt; eintretende Gelbfärbung zeigt Nitrite an.

Salpetersäure. Zum Nachweis derselben verdampft man 2—3 ccm Wasser in einem kleinen Porzellanschälchen bis fast zur Trockne, fügt einige Tropfen Brucinlösung (1 : 800) oder etwas Diphenylamin und 5—6 Tropfen reine conc., von salpetriger Säure freie Schwefelsäure hinzu. Bei Gegenwart von Salpetersäure tritt rothe resp. blaue Färbung ein. Giebt die Schwefelsäure beim Vermischen mit Brucinlösung eine rosa Färbung, so kocht man 50 ccm derselben mit einer Messerspitze fein gepulverten Schwefels einige Minuten, giesst die also gereinigte Säure vorsichtig vom Schwefel ab und hebt sie zum Gebrauch gut verschlossen auf.

Ammoniak. Zur Prüfung auf Ammoniak werden 100 ccm Wasser mit 0,5 ccm Natronlauge und 1 ccm kohlensaurem Natron versetzt. Nach dem Absetzen des Niederschlags wird die klare Flüssigkeit in einen engen Cylinder gegossen und mit 1—2 ccm des Nessler'schen Reagens versetzt. Ist Ammoniak vorhanden, so entsteht eine gelbrothe bis rothe Färbung oder ein ebenso gefärbter Niederschlag.

II. Bestimmung der Härte.

In Fällen, wo es sich um eine möglichst schnelle Bestimmung von Kalk und Magnesia, welche die sogenannte Härte eines Wassers bedingen, handelt, kann man sich mit Vortheil der Methode von Clark, modificirt von Faisst und Knauss bedienen, die darauf beruht, dass eine zu kalk- (resp. magnesia-)haltigem Wasser zugesetzte Seifenlösung so lange unter

---

[1]) Zur Bereitung der Jodkaliumstärkelösung (s. Z. anal. Ch. **25**, 27) werden 5 g feingeriebenes Stärkemehl in einen Erlenmeyer'schen Literkolben gebracht, 50 ccm Wasser hinzugefügt, gut umgeschüttelt, etwa an den Wänden haftende Stärke mit der Spritzflasche abgespritzt und mittelst einer Pipette 28 ccm Kalilauge (1 Th. mit Alkohol gereinigtes Kali auf 2 Th. Wasser) unter stetem Umschütteln hinzugefügt. Hierauf wird wieder stark geschüttelt, bis eine gleichförmige gelatinöse Masse entstanden ist. Zu diesem werden 500 ccm Wasser und 2 g Jodkalium gesetzt und der Kolbeninhalt unter häufigem Umschütteln zum Kochen erhitzt, wobei sich Alles klar löst. Nach dem Abkühlen wird die Flüssigkeit zu 1000 ccm aufgefüllt. So bereitete Jodkaliumstärkelösung braucht nicht im Dunkeln aufbewahrt zu werden und zeichnet sich durch Haltbarkeit aus.

Bildung unlöslicher Kalkseife zersetzt wird, als sich noch Kalk (Magnesia) in Lösung befindet. Man nennt die Härte eines nicht gekochten Wassers Gesammthärte, die des gekochten Wassers permanente Härte und den Unterschied zwischen beiden temporäre Härte. Während erstere die im Wasser enthaltene Gesammtmenge von Kalk und Magnesia angiebt, erfährt man durch die Bestimmung der zweiten, wie viel Kalk und Magnesia an Schwefelsäure (Salpetersäure oder Chlor) gebunden ist und durch die Bestimmung der dritten die ursprünglich als Bicarbonate gelöst gewesenen Mengen von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia.

Die zur Ausführung der Härtebestimmungen nöthigen Reagentien bestehen in einer titrirten Seifenlösung und einer Lösung von Chlorbarium zum Einstellen der ersteren.

Um letztere zu erhalten, löst man 0,523 g reines trocknes Chlorbarium in destillirtem Wasser und füllt bis zum Liter auf; 100 ccm dieser Lösung enthalten eine 0,012 g Kalk äquivalente Menge Chlorbarium und entsprechen 12 deutschen Härtegraden.

Die zur Darstellung der Seifenlösung nöthige Kaliseife bereitet man sich wie folgt: 150 g Bleipflaster, durch Kochen von 9 Th. Olivenöl mit 5 Th. Bleiglätte und Wasser bereitet, werden auf dem Wasserbade erweicht, mit 40 g Kaliumcarbonat zu einer gleichförmigen Masse gerieben, letztere mit starkem Alkohol ausgezogen, nach dem Absetzen filtrirt, das Filtrat vom Alkohol durch Destillation befreit und die zurückbleibende Seife im Wasserbade getrocknet. Zu der Stellung der titrirten Seifenlösung löst man 20 g derselben in 1000 g Alkohol von 56° Tr.

100 ccm der oben erwähnten Chlorbariumlösung bringt man in einen Stöpselcylinder von 200 ccm Inhalt mit einer Marke bei 100 ccm und lässt aus einer Bürette so lange Seifenlösung zufliessen, bis nach kräftigem Durchschütteln ein zarter dichter Schaum entsteht. Sollte die Seifenlösung zu concentrirt sein und man zu obigem Versuch weniger als 45 ccm gebrauchen, so verdünnt man mit Alkohol von 56° Tr. so weit, dass genau 45 ccm Seifenlösung zur Hervorrufung des Schaums in 100 ccm Chlorbariumlösung erforderlich sind.

Bevor man zur Bestimmung der Gesammthärte schreitet, prüft man durch nachstehend beschriebenen Vorversuch, ob das zu untersuchende Wasser direct oder nach vorhergegangener Verdünnung mit destillirtem Wasser zur Titrirung zu verwenden ist. 20 ccm Wasser werden in einem Reagensgläschen mit etwa 6 ccm der Seifenlösung versetzt und gehörig durchgeschüttelt; erscheint die Flüssigkeit nur opalisirend, so können direct 100 ccm des betreffenden Wassers angewandt werden, hat sich dagegen ein mehr oder weniger starker Niederschlag gebildet oder eine schaumige Haut auf der Oberfläche (Gegenwart der Magnesia) abgeschieden, so verwendet man 10, 20 oder 50 ccm Wasser und verdünnt dieselben bis

auf 100 ccm mit destillirtem Wasser. Bei Brunnenwässern wird in den meisten Fällen eine Verdünnung nothwendig sein, da deren Härte fast stets grösser als 12 ist.

Je nach dem Ausfall des Vorversuchs wendet man 10, 20 oder 50 ccm Wasser an, verdünnt sie bis auf 100 ccm mit destillirtem Wasser in dem oben erwähnten Stöpselcylinder und lässt aus einer Bürette von der titrirten Seifenlösung anfangs reichlich, später nur tropfenweise so lange zufliessen, bis nach kräftigem Umschütteln ein dichter zarter Schaum entsteht, der sich mindestens 5 Minuten an der Oberfläche hält. Bei dem zweiten Versuche verwendet man dieselbe Menge Wasser in derselben Verdünnung oder, falls nur wenig Seifenlösung verbraucht worden war, entsprechrechend mehr. Die verbrauchte Menge Seifenlösung darf jedoch 45 ccm nicht übersteigen.

Aus den verbrauchten ccm Seifenlösung ersieht man mit Hülfe nachstehender Tabelle den entsprechenden Härtegrad, der bei vorhergegangener Verdünnung mit dem Verdünnungscoëfficienten zu multipliciren ist.

Tabelle von Faisst und Knauss, welche die den verschiedenen Härtegraden entsprechende Menge Seifenlösung angiebt.

Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrad
3·4 ccm	0·5
5·4 -	1·0
7·4 -	1·5
9·4 -	2·0

Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung = 0·25 Härtegrad.

Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrad
11·3 ccm	2·5
13·2 -	3·0
15·1 -	3·5
17·0 -	4·0
18·9 -	4·5
20·8 -	5·0

Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung = 0·26 Härtegrad.

Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrad
22·6 ccm	5·5
24·4 -	6·0
26·2 -	6·5
28·0 -	7·0
29·8 -	7·5
31·6 -	8·0

Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung = 0·277 Härtegrad.

Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrad
33·3 ccm	8·5
35·0 -	9·0
36·7 -	9·5
38·4 -	10·0
40·1 -	10·5
41·8 -	11·0

Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung = 0·294 Härtegrad.

Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrad
43·4 ccm	11·5
45·0 -	12·0

Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung = 0·31 Härtegrad.

Diese Tabelle hat die Unannehmlichkeit, dass sie die Volumina Seifenlösung angiebt, welche den in ganzen Zahlen gegebenen Härtegraden entsprechen, anstatt umgekehrt die Volumina in ganzen Cubikcentimetern

und nebenbei die entsprechenden Härtegrade zu geben. Der Härtegrad wird mit obiger Tabelle wie folgt berechnet. Angenommen, man hätte bei einer Bestimmung 34,5 ccm Seifenlösung verbraucht.

Das am nächsten stehende kleinere Volumen ist 33,3
Dementsprechend finden wir Härtegrade 8,5
Die Differenz von 33,3 bis 34,5 = 1,2 entspricht 1,2 × 0,294 = 0,35 0,35
zusammen 8,85.

Einfacher gestaltet sich die Rechnung mit der untenstehenden neuen Tabelle von de Koninck[1]).

Man hat dann:

für 34 ccm Seifenlösung Härtegrade 8,70
- 0,5 - - - - 0,5 × 0,29 = 0,15
zusammen 8,85

ccm	Härte-grade	Differenz	ccm	Härte-grade	Differenz
1·4	0°	—	24	5·87	0·28
2	0·15	0·25	25	6·15	0·28
3	0·40	0·25	26	6·43	0·28
4	0·65	0·25	27	6·71	0·28
5	0·90	0·25	28	6·99	0·28
6	1·15	0·25	29	7·27	0·28
7	1·40	0·25	30	7·55	0·28
8	1·65	0·25	31	7·83	0·29
9	1·90	0·26	32	8·12	0·29
10	2·16	0·26	33	8·41	0·29
11	2·42	0·26	34	8·70	0·29
12	2·68	0·26	35	8·99	0·29
13	2·94	0·26	36	9·28	0·29
14	3·20	0·26	37	9·57	0·30
15	3·46	0·26	38	9·87	0·30
16	3·72	0·26	39	10·17	0·30
17	3·98	0·27	40	10·47	0·30
18	4·25	0·27	41	10·77	0·30
19	4·52	0·27	42	11·07	0·31
20	4·79	0·27	43	11·38	0·31
21	5·06	0·27	44	11·69	0·31
22	5·33	0·27	45	12·00	
23	5·60	0·27			

Zur Bestimmung der permanenten Härte kocht man 250—500 ccm in einer geräumigen Kochflasche mindestens ½ Stunde, wobei man von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser durch destillirtes ersetzt. Nach dem Erkalten wird das gekochte Wasser in einen 250 oder 500 ccm-Kolben

[1]) Z. angew. Ch. 1888, 570.

gegossen, die Kochflasche mit destillirtem Wasser nachgespült, der Kolben bis zur Marke gefüllt, durchgeschüttelt und durch ein trockenes Filter abfiltrirt. In 20, 50 resp. 100 ccm des Filtrats bestimmt man die Härte in der oben angegebenen Weise mittelst Seifenlösung. Aus der Differenz zwischen der Gesammthärte und der permanenten Härte ergiebt sich die temporäre Härte.

In Deutschland ist ein Härtegrad = 1 cg Ca O im Liter Wasser, in Frankreich 1 cg $CaCO_3$, in England $1^3/_7$ cg $CaCO_3$ und es verhalten sich demnach die deutschen, französischen und englischen Härtegrade wie 0,56 : 1 : 0,70.

Anleitung zur Untersuchung des Trink- und Gebrauchswassers auf seinen Gehalt an entwicklungsfähigen Pilzkeimen.

Von

Dr. A. Pfeiffer

in Wiesbaden.

Seit uralten Zeiten spielt im Glauben des Volkes bei der Entstehung und Verbreitung ansteckender Krankheiten das Trinkwasser eine hervorragende Rolle und die Jahre liegen noch nicht allzuweit hinter uns, wo man geneigt war, das epidemische Auftreten von Krankheiten aus einer absichtlichen Verderbniss der Brunnen zu erklären.

Es war desshalb schon lange das Streben der Gesundheitslehre, durch Untersuchungen des Trinkwassers über dieses Verhalten zu epidemischen Krankheiten Aufklärung zu schaffen. Am meisten versprach man sich zur Zeit der allmählichen Entwicklung der hygienischen Forschung von der Hülfe der Chemie, und dieselbe hat uns auch thatsächlich die ersten werthvollen Beiträge zur Kenntniss der im Wasser vorhandenen organischen und unorganischen Bestandtheile geliefert.

Namentlich die Verbindungen, die man als das Resultat von Gährungs- oder Fermentirungsvorgängen im Boden oder im Wasser betrachtete, unterwarf man einem genauen Studium, da in ihnen die Ursache für die Gesundheitsschädlichkeit eines Trink- oder Gebrauchswassers vermuthet wurde.

Eine Vermehrung des Ammoniaks, der salpetrigen Säure, der Salpetersäure, der Kohlensäure auf der einen, verminderter Sauerstoffgehalt etc. auf der anderen Seite liess auf solche Vorgänge schliessen. Zu berücksichtigen waren ferner die directen Verunreinigungen des Wassers durch die Umgebung der Brunnen durch Eindringen von menschlichen oder thierischen Abgangsstoffen, Abwässern u. s. w., wofür namentlich der Chlor- resp. Kochsalzgehalt einen Anhaltspunkt bot.

Mit der immer mehr zur Erkenntniss gelangenden Thatsache, dass alle fermentativen Vorgänge im Boden und Wasser auf die Thätigkeit

kleinster lebender Wesen in letzter Instanz zurückzuführen seien, begann man auch der mikroskopischen Untersuchung des Wassers etwas mehr Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Anfangs glaubte man in den Infusorien, als dem in die Augen fallendsten Befund in jedem mit organischen Stoffen verunreinigten Wasser, die Ursache der Verschlechterung desselben ermittelt zu haben, und allzulange ist es noch nicht her, dass man mit dem Befunde einiger harmlosen Flagellaten den Nachweis der Gesundheitsschädlichkeit eines Trinkwassers erbracht zu haben glaubte.

Mit einem anderen häufigeren Befund von kleinen, theils in lebhafter Bewegung befindlichen, theils ruhenden Fäden, Stäbchen, oder Kügelchen wusste man damals noch nicht viel oder vielmehr gar nichts anzufangen. Erst unserer gegenwärtigen Zeit war es vorbehalten, durch eine Reihe bahnbrechender Entdeckungen gerade in diesen kleinsten lebenden Wesen nicht nur die Ursache der Zersetzungsvorgänge organischer Stoffe und der aus diesen resultirenden obengenannten Stoffwechselproducte, sondern auch die Erreger der Infectionskrankheiten zu erkennen.

Seitdem hat die Prüfung eines Wassers insofern eine Erweiterung erfahren, als man mit Hülfe der bacteriologischen Untersuchungsmethoden nunmehr im Stande ist, einen directen Nachweis der in ihm enthaltenen, im Haushalte der Natur so wichtigen niederen Pilze zu erbringen.

Wenn auch hiermit leider nicht alles, ja noch recht wenig bezüglich der Gesundheitsschädlichkeit eines Wassers, seine Erklärung findet, so ist, trotz mancher gegentheiligen Ansicht, die bacteriologische Untersuchung eines Trink- und Gebrauchswassers in der Praxis zu einem unabweisbaren Postulat geworden, mit dem auch der einzelne Chemiker, will er nicht hinter andern zurückbleiben, rechnen muss.

Die nachstehende Anleitung zur Vornahme bacteriologischer Wasseruntersuchungen beabsichtigt dem Chemiker die Erfüllung der an ihn herangetretenen Mehrforderung seiner Leistungen zu ermöglichen, sie wird sich aber ausschliesslich mit dem quantitativen Nachweis der Pilze im Wasser zu beschäftigen haben. Eingehendere Untersuchungen der gefundenen Bacterien, Hefen- und Schimmelpilze können weder von dem Chemiker verlangt werden, noch wird derselbe in den meisten Fällen dazu im Stande sein, da diese Arbeit eine grosse Uebung, viel Zeit und eine Summe von Kenntnissen erfordert, die ausserhalb des gewöhnlichen Bildungsganges des Chemikers liegen.

Der Schwerpunkt nachstehender Ausführungen wird und muss demnach in der Beschreibung der Untersuchungsmethoden zur Ermittlung der Zahl der Pilzkeime im Wasser zu suchen sein, während die Systematik derselben, ihre Morphologie und ihre Lebenserscheinungen in kurzen Zügen geschildert werden können (s. Anmerk. 1, S. 1136).

Man theilt die niederen Pilze je nach ihrer Vermehrungsart in Hefe- oder Sprosspilze, Schimmel- oder Fadenpilze und Spaltpilze oder Bacterien ein. Zu den beiden ersten Classen gehören im grossen Ganzen unschädliche Arten, die nur hier und da in der Technik von Bedeutung werden, während unter den Bacterien gerade die Krankheitserreger zu suchen sind, wesshalb wir auf diese auch bei der Wasseruntersuchung unser Hauptaugenmerk zu richten haben. Den Namen Spaltpilze verdanken die Bacterien ihrer Fähigkeit, sich durch Theilung oder Spaltung zu vermehren. Man unterscheidet sie, je nach ihrer Gestalt, in Bacillen oder Stäbchen, Coccen oder Kugelbacterien und Spirillen oder Schraubenbacterien.

Sie gehören trotz ihres grossen Gehalts an Eiweiss und des bei den meisten Arten fehlenden Chlorophylls zu den Pflanzen, auch kommt ihnen zum Theil Eigenbewegung zu. Ihre Nahrung entnehmen sie stickstoff- und kohlenstoffhaltigen organischen und unorganischen Verbindungen, welche sie theils in gelöstem Zustande vorfinden, theils selbst in die zu ihrer Ernährung geeignete Form der Lösung überzuführen vermögen. Des Lichtes bedürfen sie nicht zu ihrer Entwicklung und für manche ist der Sauerstoff der Luft oder des Wassers ein vollkommenes Gift (obligate anaërobe), während andere ohne denselben nicht zu existiren vermögen (obligate aërobe). Allen gemeinsam aber ist unerlässliche Bedingung eine alkalische oder mindestens neutrale Reaction ihrer Nahrung, ohne welche sie nur ein kümmerliches Dasein zu fristen vermögen, oder schon nach kurzer Zeit absterben.

Je nachdem sie ihre Nahrung todtem oder lebendem Material entnehmen, unterscheidet man sie in Saprophyten und Parasiten, wobei es vorkommt, dass je nach Gelegenheit ein Saprophyt zum Parasiten wird, welcher Begriff sich im Grossen und Ganzen mit dem Worte Krankheitserreger deckt, und umgekehrt ein Parasit auf todtem Material (Züchtung) recht wohl zu existiren vermag, hierbei aber auch häufig seine parasitären Eigenschaften zum grössten Theil einbüsst, ja, wenn er nicht bald wieder auf lebendes Substrat verpflanzt wird, ganz verliert, aus welchem Rückschlage der Schluss gerechtfertigt sein dürfte, dass viele unserer heutigen krankheitserregenden parasitischen Bacterien ursprünglich als Saprophyten existirt haben. Ganz abhängig sind alle Bacterien bezüglich Entwicklung und Vermehrung von einer geeigneten Temperatur, welche jedoch nicht für alle gleich hoch oder niedrig liegt. Excessive Temperaturgrade nach unten werden anstandslos vertragen, während manche Bacterien (Cholera) schon bei + 50° C. zu Grunde gehen.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass eine zwischen 20 und 30° C. liegende Temperatur die geeignetste zur üppigen Entwicklung der meisten Bacterien ist, nur einige wenige darunter, vor allen der Bacillus der Tuber-

culose, bedürfen einer höheren Temperatur, um überhaupt in Culturen zur Entwicklung zu gelangen.

Wie jede Pflanze, haben auch die Spaltpilze eine gewisse Menge von Feuchtigkeit nöthig, um zu gedeihen, nur sind hier die Grenzen nach oben nicht so eng gezogen, wie für die Temperatur, so dass manche derselben, wie Typhus- und Cholerabacterien, sich selbst in reinem Wasser einige Zeit zu erhalten vermögen. Alle diese biologischen Eigenthümlichkeiten der Bacterien müssen selbstverständlich bei den Culturversuchen ihre gehörige Würdigung finden, wenn unsere Arbeit von Erfolg gekrönt sein soll. Die ersten nennenswerthen Züchtungsversuche von Bacterien unternahm wohl Pasteur. Er wie alle folgenden Forscher bedienten sich zu ihren Untersuchungen ausschliesslich flüssiger Nährsubstrate, welche sie theils aus Abkochungen von zuckerhaltigen Substanzen gewannen, oder synthetisch construirten, theils und zwar grösstentheils benutzten sie eine aus Fleisch der verschiedensten Thiere gewonnene Bouillon. Wurde eine solche Bouillon mit einem zu untersuchenden Bacteriengemisch z. B. Wasser geimpft, so entwickelten sich entweder gleichmässig alle in demselben befindlichen Keime auch in der Bouillon, oder es prävalirte eine Bacterienart über die andere, so dass das Resultat einer solchen Impfung für die Beurtheilung des zu untersuchenden Gegenstands immer höchst unzuverlässig war. Man suchte zwar durch das Princip der sogenannten maximalen Verdünnung (siehe Anmerkg. 2, S. 1136) zu Reinculturen zu gelangen, aber dieses Streben wurde auch so noch häufig genug vereitelt und es war mindestens in hohem Grade von Zufälligkeiten abhängig, wenn es thatsächlich einmal gelang, eine Form wirklich rein zu erhalten. Aus dieser Zeit datiren denn auch die Angaben einzelner Forscher, nach welchen sich eine Art eines Spaltpilzes in eine andere zu verwandeln vermöge, z. B. Milzbrand- in Heubacillus, Irrthümer, welche sämmtlich auf mangelhafte Reinheit der betreffenden Culturen zurückzuführen sind.

Erst mit der Einführung der festen Nährböden in die bacteriologischen Untersuchungsmethoden begann ein erfolgreiches Arbeiten. Man hatte beobachtet, dass auf der Oberfläche gekochter Kartoffelscheiben, die der Luft, welche immer mehr oder weniger Keime enthält, ausgesetzt waren, nach einiger Zeit kleine, verschieden gefärbte und gestaltete Pünktchen oder Scheiben auftraten, welche sich bei näherer Untersuchung als nur von einer Spaltpilz- oder Hefe- oder Schimmelart gebildete Colonien erwiesen.

Mit dem ihm eigenen Scharfblick erkannte R. Koch sofort die weittragende Bedeutung dieser Beobachtung und, indem er sie bei seinem sogenannten Plattenverfahren zur weitern Ausbildung brachte, ermöglichte er es, die meisten Bacterien, Hefe- und Schimmelarten auf sichere Weise

aus Gemischen zu isoliren, ihre ursprüngliche Zahl festzustellen und sie in ihren biologischen Eigenthümlichkeiten weiter zu verfolgen.

Auf Grund der Beobachtung auf Kartoffelscheiben wurden bald auch andere feste Nährböden zur Züchtung verwandt (Brodbrei, Rübenbrei, Pferdekoth etc. etc.), es hatte jedoch immer noch seine grossen Schwierigkeiten, mittelst vielfacher Uebertragung von einer Kartoffelscheibe auf die andere endlich eine bestimmte Art aus einem Bacteriengemisch zu isoliren. Erst als Koch auf den Gedanken kam, Nährböden zu construiren, welche bei einer Temperatur, die das Leben eingeimpfter Keime nicht vernichtet, flüssig, bei niederer Temperatur aber, die für das Wachsthum der meisten niederen Pilze ausreicht (20°—22° C.), fest bleibt, gelang es ihm, ein ebenso sinnreiches, als einfaches Verfahren zu erfinden, aus Bacteriengemischen die einzelnen Formen getrennt zu cultiviren.

Das Princip dieser Methode, das den schon oben erwähnten Namen des Plattenverfahrens trägt, beruht darauf, dass man eine möglichst kleine Menge des Pilzgemisches, aus welchem man eine bestimmte Art, deren Vorhandensein darin bekannt ist, oder eine bislang unbekannte, die man in demselben vermuthet, isoliren möchte, in ca. 10 ccm bei 30 bis 40° C. flüssig gemachter Nährgelatine (s. S. 1123) verbringt und hier durch Hin- und Herbewegen möglichst vertheilt.

Wir erreichen durch diesen ersten Act eine Trennung der von Natur aus häufig zusammengelagerten Pilzkeime; durch den nun folgenden zweiten Act des Verfahrens, welcher darin besteht, dass wir die noch flüssige, mit dem Pilzgemeng geimpfte und innig mit demselben vermischte Nährgelatine auf horizontal aufgestellte Glasplatten ausgiessen und möglichst ausbreiten, bewirken wir, dass die einzelnen Keime in diesem getrennten Zustand durch die leicht erstarrende Gelatine fixirt werden, und wenn die Menge des Impfmaterials richtig gewählt war, in solchen Abständen zur Entwickelung gelangen, dass wir leicht im Stande sind, die einzelnen Colonien getrennt aus der Gelatineplatte herauszuheben und von allen andern völlig isolirt weiter zur Entwicklung zu bringen. So erhalten wir in zielbewusster Weise und unabhängig von unvermeidlichen Zufälligkeiten zweifellose Reinculturen. Man pflegt von diesen Reinculturen aus der Platte mittelst eines Platindrahts, welcher an einem Glasstab angeschmolzen und so leicht in der Flamme des Bunsenbrenners sterilisirt werden kann, eine Spur herauszuheben und verbringt dieses Material in mit Nährgelatine beschickte Proberöhrchen, woselbst es sich geschützt vor Verunreinigung weiter entwickelt (sog. Stichcultur).

Mit Hülfe dieser genialen Methode sind eine Reihe der wichtigsten krankheitserregenden Bacterienarten entdeckt und reingezüchtet worden, so dass durch dieselbe, wenn sie auch zur Trennung und Entwicklung

nicht aller Bacterienarten ausreicht, die ganze bacteriologische Forschung in richtige Bahnen gelenkt wurde.

Auch zu den Wasseruntersuchungen bedienen wir uns jetzt ausschliesslich dieses Plattenverfahrens und zwar weil es uns gestattet, auf die bequemste Weise eine Zählung der in einer bestimmten Menge Wasser befindlichen Bacterienkeime vornehmen zu können.

Treten wir an die Ausführung einer bacteriologischen Untersuchung überhaupt heran, so müssen wir vor Allem wissen, wie, und dies ist bei allen bacteriologischen Arbeiten das erste Erforderniss, wir unser Versuchsmaterial, unsere Geräthschaften, unsere Nährböden etc. frei von nicht in den Rahmen der beabsichtigten Untersuchung gehörigen Bacterienkeimen zu halten vermögen. Dies erreichen wir nur, wenn wir uns angewöhnen, mit der peinlichsten Sorgfalt und Reinlichkeit zu Werke zu gehen. Alle oft kleinlich erscheinenden Handgriffe und Vorsichtsmaassregeln, um die unerlässliche Bedingung des Freibleibens unserer Untersuchungsobjecte von fremden Keimen zu erreichen, sind unbedingt nothwendig und ich rathe vor Allem dem Anfänger, sich keinerlei Concessionen zu machen, er büsst es mit Zeit und Arbeitsverlust. In ganzer Strenge gelten diese Vorschriften auch für die an sich einfachen Wasseruntersuchungen. Auch hier muss uns die Beobachtung der gegebenen Reinlichkeitsvorschriften gewissermaassen zur zweiten Natur werden, wenn wir uns die Sicherheit im Arbeiten aneignen wollen, die uns die einzige Garantie für zuverlässige Resultate bietet.

Wer sich aber, wie dies vorkommt, gar nicht an solche Tippeleien gewöhnen kann, der bleibe von bacteriologischen Arbeiten lieber ganz weg.

In erster Linie sind alle Gegenstände, die mit dem Untersuchungsmaterial in directe Berührung kommen, vollständig keimfrei zu machen, oder wie man sagt zu sterilisiren. Neben den chemischen Desinfectionsmitteln, von welchen in der Bacteriologie jetzt ausschliesslich das Sublimat in Lösung von 1 : 1000 zur Verwendung kommt, besitzen wir ein mächtiges Vernichtungsmittel aller Pilzkeime in der Hitze, welche in zwei Formen zur Anwendung gelangt, als heisse Luft und als Dampf, je nach dem Object, welches sterilisirt werden soll.

Alle Glas- und Metallgegenstände werden durch mindestens 1stündiges Erhitzen auf 150° C., welches in einem doppelwandigen Eisenblechkasten (Fig. 112) vorgenommen wird, sicher keimfrei, sind also vor jeder Untersuchung so zu behandeln.

Flüssigkeiten oder Nährgelatine, Kartoffeln u. s. w. können wir einer trockenen Hitze von der Höhe, wie wir sie bei den Glassachen u. s. w. in Anwendung bringen, ohne dass sie völlig unbrauchbar würden, nicht aussetzen, hier findet der Wasserdampf, neuerdings in überhitzter Form,

Anwendung. Für unsere Zwecke genügt es vollkommen, einen Apparat zu besitzen, in welchem wir längere Zeit die Temperatur des Wasserdampfes auf mindestens 100° C. erhalten können. Wir bedienen uns hierzu des Apparates für strömenden Wasserdampf, wie ihn Fig. 113 im Durchschnitt zeigt und dessen Construction leicht verständlich sein dürfte. Ein cylindrisches Gefäss von starkem Blech erweitert sich nach unten zu dem Wasserbehälter mit Wasserstandrohr, welcher von dem oberen Dampfraum durch einen Rost getrennt ist. In dem oberen Raum werden die zu sterilisirenden Gegenstände in einem kleinen, mit Deckel und durchbrochenem Boden versehenem Eimer (Fig. 114) verbracht und hier dem

Fig. 112.

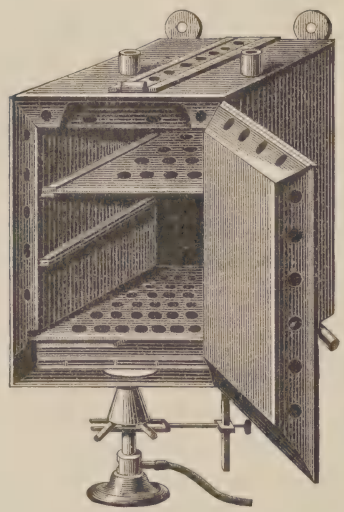
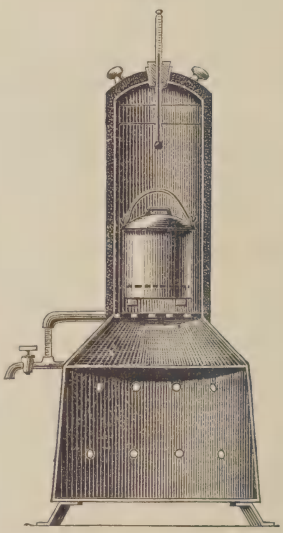


Fig. 113.



Dampf ausgesetzt. Der Dampfraum ist, um eine Wärmeabgabe möglichst zu verhindern, mit Filz umkleidet und mit einem Deckel versehen, in welchem sich ein Tubus für das Thermometer befindet. Nur wenn der Apparat, was bei Anschaffung jedesmal erst zu constatiren ist, eine Temperatur von mindestens 100° C. dauernd zu halten vermag, ist derselbe brauchbar.

Wir bedürfen ferner eine Anzahl nicht zu dicker Glasplatten von gutem, weissem Fensterglas, welchen man am besten eine Breite von 5—6 und eine Länge von 12 cm giebt. Zur Horizontalstellung dieser Glasplatten dient ein Nivellirgestell (Fig. 115), auf welchem sich eine Glasglocke zur späteren Aufbewahrung der Platten befindet. Die Horizontal-

stellung wird mittelst einer Dosenlibelle bewerkstelligt. Eine Anzahl Pipetten, Glasstäbe und Glasbänkchen vervollständigen unsere Ausrüstung.

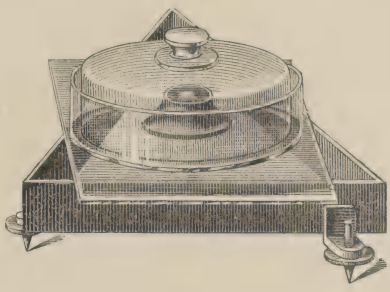
Alle zur bacteriologischen Wasseruntersuchung nöthigen Apparate liefern die beiden Berliner Firmen, Muencke neben dem Reichsgesundheitsamt und Rohrbeck, Karlstrasse 24, in guter Beschaffenheit.

Als Nährboden für die zu isolirenden, in einem Wasser enthaltenen Keime wird fast ausschliesslich eine neutrale Fleischwasserpeptongelatine verwandt, in der die meisten Pilze vorzüglich gedeihen. Andere Nährsubstrate wie Agar-Agar oder Blutserum kommen bei der directen Wasseruntersuchung nicht zur Anwendung, wesshalb von der Beschreibung ihrer Herstellungsmethode hier abgesehen wird.

Die neutrale Fleischwasserpeptongelatine, welche wir der Kürze halber Nährgelatine nennen, wird auf folgende Weise bereitet. 500 g möglichst

Fig. 114.

Fig. 115.



fettfreies Fleisch werden fein gehackt und mit der doppelten Menge (1000 g) destillirten Wassers übergossen, am besten mit den Händen in dem Wasser so vertheilt, dass grössere Conglomerate nicht mehr zu fühlen sind. Diese Mischung wird bis zum anderen Tage (24 Stunden) an einem kühlen Ort (Eisschrank, Keller) aufbewahrt, um die in solchem Fleischwasser besonders leicht auftretende Fäulniss möglichst zu verhüten.

Nach Ablauf der oben angegebenen Zeit wird die Flüssigkeit mittelst einer Handpresse oder eines starken Colirtuches von den Fleischtheilchen abgepresst und das erhaltene Fleischwasser auf die ursprüngliche Menge von 1000 g mittelst destillirten Wassers ergänzt. Hierzu kommen noch 1 Proc. trockenes, kochsalzfreies Pepton (Gehe in Leipzig), $^1/_2$ Proc. Chlornatrium und im Sommer 10 Proc., im Winter 8 Proc. bester weisser Gelatine, welche vorher in schmale Streifen zerschnitten worden ist. Die Gelatine lässt man in dem Fleischwasser etwa $^1/_2$ Stunde kalt aufquellen und löst sie alsdann bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade, wobei die Temperatur jedenfalls 60° C. nicht erreichen darf, warum werden wir später sehen.

Nachdem die Lösung vollkommen beendigt ist, also keine Gelatinestückchen (von den dicken Rändern der Tafeln) mehr vorhanden sind, überzeugt man sich von der Reaction der Flüssigkeit, welche man mehr oder weniger sauer finden wird.

Da, wie wir oben gehört haben, alle Bacterien zu ihrer ungestörten, charakteristischen Entwicklung neutrale, oder schwach alkalische Reaction der Nahrung verlangen, so ist mit peinlichster Genauigkeit die Gelatinelösung zu neutralisiren resp. zu alkalisiren. Es geschieht dies am besten mittelst einer im Ueberschuss gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron. Ist die saure Reaction der Gelatinelösung auf dem blauen Papier verschwunden, so muss von jetzt ab die Sodalösung nur tropfenweise zugesetzt werden, um mit Sicherheit einen zu starken Zusatz von Alkali zu vermeiden. Man bricht ab, sowie auf empfindlichem, rothem Lackmuspapier eine deutliche Reaction eintritt. Namentlich ist auf sorgfältiges Vermischen der Soda mit der dicken Gelatinelösung zu achten. Hat man durch irgend ein Missgeschick zu viel Sodalösung zugesetzt, so corrigirt man diesen Fehler vorsichtig mit Phosphorsäure. Eine hier und da auftretende amphotere Reaction der Gelatinelösung beeinträchtigt den Gebrauch derselben nicht. S. Anm. 10 S. 1138.

Nunmehr wird die Gelatinelösung während mindestens einer Stunde auf dem Wasserbade, oder was besser ist, in dem Dampfapparat zum Sieden erhitzt (s. Anmerk. 3, S. 1136), um das gerinnungsfähige, nicht lösliche Eiweiss auszuscheiden, und hiermit zugleich eine Präcipitation häufig aus der Gelatine stammender Kalk- u. s. w. Salze, welche die Klarheit der Gelatinelösung beeinträchtigen, schon jetzt möglichst vollständig zu erzielen. Man wird desshalb gut thun, wenn man so schnell wie möglich die Gerinnungstemperatur des Eiweisses in der Gelatinelösung zu erreichen sucht. Da die Flüssigkeit beim Sieden stark schäumt, muss das Gefäss, in welchem man dieselbe in den Dampfapparat bringt, möglichst geräumig sein, weil man sich sonst einem beträchtlichen Verlust der mühsam bereiteten Flüssigkeit durch Ueberkochen derselben aussetzt. Der durch das Erhitzen entstehende Eiweissverlust wird durch das lösliche, uncoagulirbare Peptoneiweiss ersetzt.

Mittlerweile hat man sich einen Heisswassertrichter angeheizt und mit einem doppelten Faltenfilter aus bestem Filtrirpapier beschickt.

Die aus dem Dampfapparat kommende Gelatinelösung hat sich nunmehr (nach 1 stündigem Kochen) in eine fast durchsichtige, flüssige Masse und ein schwammiges, grauröthliches Coagulum geschieden. Ehe man nun filtrirt, überzeugt man sich noch einmal von der Reaction, da es jetzt noch Zeit ist, einen etwa übersehenen Fehler oder eine durch das Erhitzen eingetretene Veränderung in der Reaction zu corrigiren. Beim Filtriren befeuchtet man erst die Spitze des Filters mit einer geringen Menge der

Gelatinelösung und drückt, sobald dieselbe aus dem Trichterrohr abzulaufen beginnt, durch einen gleichmässigen Druck auf den oberen Rand des Filters die Spitze desselben tief in das Trichterrohr hinein, einestheils zur Verstärkung der Spitze, anderntheils um eine dickere filtrirende Schicht zu erhalten. Anfangs läuft die Lösung gewöhnlich nicht sofort klar ab, man hat dann nur so lange zurückzugiessen, bis man ein vollkommen glanzhelles Filtrat erhält. Jetzt füllt man ein Proberöhrchen zu $^1/_3$ damit an und bringt darin noch einmal die klare Lösung für einige Minuten zum Sieden, lässt dieselbe dann in Wasser abkühlen und erstarren, um zu ermitteln, ob die Gelatinelösung hiernach noch vollkommen klar bleibt, weil dieselbe, wie wir sehen werden, noch mehrmals eine solche Procedur durchmachen muss. Erscheint die Gelatine trüb, so muss die ganze Masse noch einmal dem Dampfapparat übergeben werden; bleibt sie dagegen klar, so fährt man mit dem Filtriren fort (s. Anmerk. 4, S. 1136).

Zur Aufnahme der klaren Gelatinelösung bedarf es ferner eines Vorraths sicher keimfreier Proberöhrchen, welche etwa $1^1/_2$ cm lichte Weite haben und 15 cm lang sind, wobei es vortheilhaft ist, nicht zu dünnwandige zu wählen. Nachdem die Röhrchen mit Säure und Wasser vollkommen gereinigt sind, werden sie mit Alkohol getrocknet und dann mit einem aus entfetteter Baumwolle (Verbandwatte) bestehenden Pfropf, welcher mindestens 2 cm tief in das Rohr hineinragen und oben soweit überstehen muss, dass man ihn bequem fassen kann, pilzdicht, d. h. möglichst fest verschlossen. Es ist darauf zu achten, dass der Wattepfropf keine seitlichen Falten hat, durch welche leicht Verunreinigungen eindringen könnten, derselbe muss rings an der Wand gleichmässig anliegen. Durch einige Uebung erlangt man bald auch bezüglich der Festigkeit des Pfropfes die nöthige Sicherheit. Nachdem man eine genügende Zahl, für ein Liter Gelatinelösung ca. 100 solcher Röhrchen, präparirt hat, werden dieselben in dem für hohe, trockene Temperaturen bestimmten Eisenblechkasten (Fig. 112) am besten in, aus Eisendraht geflochtenen Körben (Fig. 116) eine Stunde lang einer Temperatur von 150° C. ausgesetzt. Hierdurch werden dieselben sammt dem Wattepfropf sicher steril.

In diese Röhrchen füllt man, am besten mittelst eines Scheidetrichters, die fertig filtrirte Gelatinelösung in einer Höhe von 4—5 cm ein, wobei eine Beschmutzung der Mündung des Röhrchens mit Gelatine zu vermeiden ist, da sonst der Wattepfropf festklebt, was bei dem späteren Verbrauch der Gelatine höchst störend ist.

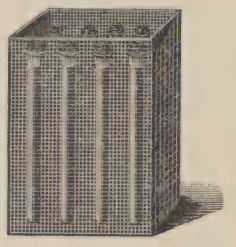
Natürlich ist es nicht zu vermeiden gewesen, dass bei den mannigfaltigen Operationen, die wir bis jetzt mit der Gelatinelösung haben vornehmen müssen, einestheils durch Contact mit nicht sterilen Gegen-

ständen, anderntheils durch direct aus der Luft eingefallene Pilzkeime, eine Verunreinigung derselben eingetreten ist, bis sie sich endlich in dem Proberöhrchen befindet. Es wäre auch ein ebenso thörichtes als vergebliches Bemühen, alle Verunreinigungen durch Anwendung sterilen Filtrirpapiers, steriler Gefässe zum Auffangen u. s. w. vermeiden zu wollen.

Wir besitzen glücklicherweise in der sogenannten discontinuirlichen Sterilisationsmethode ein sicheres Mittel, unsere Nährgelatine auch nach ihrer Fertigstellung absolut keimfrei zu machen.

Die Erfahrung hat uns gelehrt, dass zwar Sporen von Bacterien eine selbst längere Zeit dauernde Siedehitze ohne Anstand vertragen (Bacillus subtilis), dass aber ausgekeimte Sporen in derselben sehr bald zu Grunde gehen. Dieses Verhalten benutzen wir in folgender Weise zum sicheren

Fig. 116.



Sterilisiren der Nährmedien. Die in den Proberöhrchen befindliche Fleischwasserpeptongelatine, von welcher wir also annehmen, dass sie bei ihrer Zubereitung nicht nur mit ausgekeimten Bacterien, sondern auch mit Sporen verunreinigt worden sei, bringen wir in einem Drahtkorb (Fig. 116), oder dem Blecheimer (Fig. 114) sofort nach ihrer Füllung in den Dampfapparat und belassen sie daselbst, vom Momente des kräftigen Ausströmens des Dampfes an gerechnet, 10 Minuten, wodurch wir alle ausgekeimten Bacterien sicher abgetödtet haben. In dem zur Entwicklung von Bacterien vorzüglich geeigneten Nährboden wird bei nicht zu niedriger Temperatur bis zum andern Tage ein Theil der noch in derselben befindlichen, durch das erste Erhitzen noch nicht vernichteten Sporen ausgekeimt sein, welche wir durch erneutes Verbringen der Röhrchen in den Dampfapparat ebenfalls binnen 10 Minuten abtödten. Setzen wir dieses Verfahren der discontinuirlichen Sterilisation 4—5 Tage hintereinander fort, so können wir mit Sicherheit darauf rechnen, dass die Nährgelatine dauernd keimfrei bleiben wird, wenn wir die Röhrchen, nachdem sie den Sterilisirungsprocess durchgemacht haben, mit einem Kaut-

schukkäppchen verschliessen, um sie gleichzeitig vor dem Eintrocknen zu bewahren, und ein Eindringen von Schimmelpilzen zu verhüten, welche selbst den besten Wattepfropf mit ihren Mycelien zu durchwachsen vermögen.

So kann man sich leicht für unvorhergesehene Arbeiten immer fertige Nährgelatine vorräthig halten.

Man kann diese Nährgelatine auch fertig beziehen, doch dürfte dies nur aus absolut zuverlässiger Quelle sein, da man andernfalls den gröbsten Täuschungen unterliegen kann. Wer also irgendwie in der Lage ist, soll sich dieselbe eigenhändig anfertigen.

Ehe wir zur Beschreibung des weiteren Ganges einer bacteriologischen Wasseruntersuchung übergehen, muss ein anderes, überaus wichtiges Capitel einer eingehenderen Besprechung unterzogen werden.

In der Praxis handelt es sich um zwei Arten von Wässern, wenn man so sagen darf, nämlich um solche, welche zur Untersuchung eingeliefert werden und solche, welche wir selbst erheben können.

Für beide Arten gelten die gleichen Vorbedingungen, dass wir

1. bei der Entnahme jede Verunreinigung des zu untersuchenden Wassers auf das Peinlichste vermeiden,
2. durch geeignete Vorsichtsmaassregeln eine Vermehrung der im Wasser vorhandenen Pilzkeime bis zur Ausführung der Untersuchung verhüten.

In mehrjähriger Praxis hat sich bei meinen Untersuchungen nachstehend beschriebene Methode nach beiden Seiten am besten bewährt:

Es ist durch Versuche festgestellt, dass bei geeigneter Temperatur schon von + 6° C. an in einem pilzhaltigen Wasser nach einiger Zeit eine beträchtliche Vermehrung der ursprünglich vorhandenen Keime eintritt, wodurch die Beurtheilung eines Wassers erheblich beeinträchtigt, ja vollständig unmöglich gemacht werden kann.

Hat man ein an demselben Platze befindliches Wasser zu untersuchen, so lässt sich diese Fehlerquelle durch sofortige Bearbeitung der Probe leicht vermeiden, anders aber verhält es sich, wenn das zu untersuchende Wasser von auswärts kommt und einen längeren Transport zu überstehen hat. Hier ist ohne geeignete Vorsichtsmaassregeln eine Vermehrung der bereits vorhandenen Keime wohl kaum zu verhüten.

Zur denkbar vorsichtigsten Entnahme gehört also ausserdem noch, dass eine Wasserprobe, welche nicht sofort dem Plattenverfahren unterworfen werden kann, bis zu dieser Zeit bei 0° C. zu halten ist.

Zur Entnahme einer Wasserprobe hat man verschiedene Methoden (s. Anmerk. 5, S. 1137) erdacht, von denen jedoch für unseren Zweck nur diejenige in jeder Hinsicht den entschiedenen Vorzug vor andern verdient,

welche auch bei geringer bacteriologischer Schulung des Untersuchers eine Verunreinigung der Probe mit Sicherheit vermeiden lässt.

Eine solche ist von Flügge in Göttingen erdacht und eignet sich mit einigen von mir angegebenen Modificationen am besten, um einestheils der Forderung gerecht zu werden, eine Verunreinigung der Probe mit absoluter Sicherheit und ohne grosse Vorübung ausschliessen zu können, andererseits erleichtert die Kleinheit der Gefässe den Transport und lässt die nöthige Abkühlung auf 0^0 während desselben eher erreichen, als dies bei grösseren Gefässen möglich ist.

Fig. 117.

Fig. 118.

Aus einer leicht schmelzbaren Glasröhre von ca. 5 mm Seelendurchmesser werden, nach einem leicht zu erlernenden Verfahren, kleine, 25 mm Durchmesser besitzende Kugeln geblasen, welche an einer Seite in eine Capillarröhre verlaufen. Zuerst wird die Glasröhre über einem Gebläse in Zwischenräumen von je 30 cm, wie Fig. 117 in verkleinertem Maassstabe zeigt, ausgezogen, dann bei *a* mit der Feile durchschnitten. Nun wird die Anschwellung *b* erwärmt und wieder ausgezogen, jedoch so, dass sich hier keine längere Capillare bildet. Man erhält hierbei zwei mit Capillarrohr versehene Glasgefässe, deren dickerer Theil nunmehr zu einer möglichst gleichmässigen Kugel ausgeblasen wird, so dass dieselben schliesslich die in Fig. 118 veranschaulichte Gestalt bekommen.

Unmittelbar nachdem man die Kugel an die Capillarröhre geblasen hat, wird letztere an der Spitze zugeschmolzen und hierdurch im Innern der Gefässe eine relative Luftleere erhalten.

Diese Gefässe sind jedoch noch nicht steril, also nicht zur sofortigen Verwendung geeignet.

Um sie sicher zu sterilisiren, öffnet man die Spitze der Capillare unter Wasser und lässt hiervon so viel in die fast luftleere Kugel eintreten, dass sie etwa $^2/_3$ mit Wasser angefüllt ist. Hierauf fasst man die so gefüllte Kugel mittelst einer Tiegelzange nahe an der Kugel etwa bei *a* (Fig. 118), nachdem man vorher um diese Stelle eine Lage Fliesspapier gelegt hat. Es geschieht dies einmal, um die Kugel besser halten zu können, ohne sie zu zerdrücken, dann aber wird sie durch das Fliesspapier bei dem nun folgenden Auskochen des Apparates vor dem aussen zurückfliessenden Wasser geschützt, und so das sonst fast unvermeidliche Springen der heissen Kugel umgangen.

Das Wasser in der Kugel wird zum Kochen erhitzt, so dass der

Wasserdampf in starkem Strahl und unter zischendem Geräusch entweicht, auf diese Weise bis auf einen möglichst kleinen Rest ausgetrieben und dann sofort die Spitze der Capillare zugeschmolzen.

Das in der Kugel zurückbleibende Wasser darf höchstens 1 bis 2 Tropfen betragen, da durch einen grösseren Wasserrückstand das zur Untersuchung eingefüllte Wasser eine das Resultat der Untersuchung beeinflussende Verdünnung erfahren dürfte.

Die so behandelten Glaskugeln sind thatsächlich steril und zur Aufnahme von Wasserproben fertig.

Bei der Entnahme bringt man die Capillarröhre in den kräftigen Strahl einer Pumpe, der Wasserleitung, oder unter die Oberfläche eines Wasserlaufs, öffnet daselbst die Spitze der Capillare und lässt womöglich so viel Wasser eintreten, dass die Kugel vollständig gefüllt ist, worauf die Capillarröhre mittelst eines Löthrohrs sofort zugeschmolzen wird.

Flügge gab ursprünglich an, bei der Probenahme so zu verfahren, dass man etwas unterhalb der Spitze der Capillarröhre einen seichten Feilenstrich anbringt, damit dort die Röhre besser durchzubrechen sei, dann mittelst der vorher mit Sublimat desinficirten Finger in dem betreffenden Wasser die Röhre öffnet. Bei unvorsichtigem Verfahren gehört es jedoch nicht zu den absoluten Unmöglichkeiten, dass zugleich mit dem Wasser etwas Sublimat eindringt und die Probe verdirbt, ausserdem erfordert es eine gewisse Uebung, während des Durchbrechens der Capillare nicht aus dem Wasserstrahl mit der Spitze herauszufahren und statt Wasser, Luft zu aspiriren.

Ich nehme desshalb statt der Finger eine ausgeglühte Scheere, womit ich mit Leichtigkeit die Capillarröhre durchschneide bei dem nicht zu unterschätzenden Vortheil, dass ich die Stelle der Capillare, wo ich dieselbe öffnen will, frei vor Augen und nicht zwischen den Fingern verborgen habe und so ein Herausfahren aus dem oft dünnen Wasserstrahl, oder seichten Wasserlauf mit Sicherheit vermeide.

Bei der Verarbeitung der Probe wird die Spitze der Capillarröhre selbst im Bunsenbrenner abgeflammt, dann wieder mit einer ausgeglühten Scheere geöffnet und durch Erwärmen in der Hohlhand das Wasser tropfenweise ausgetrieben.

Der Vorwurf, welcher dieser Methode gemacht wurde, sie leide an dem fundamentalen Fehler, dass es nicht möglich sei, mehr als einige wenige Tropfen, manchmal sogar nur einen durch Erwärmen mit der Hand aus dem Kölbchen herauszubringen, ist total hinfällig. Es bedarf auch meistens nicht der umständlichen Methode, nach welcher der ganze Hals des Kölbchens abgebrochen wird, um dann das Wasser mittelst Pipette der Kugel entnehmen zu können. Ist das Kölbchen so mit Wasser angefüllt, dass die in demselben enthaltene geringe Menge Luft nicht aus-

reicht, um beim Erwärmen in der Hand eine genügende Menge Wasser auszutreiben, so kann man sich einfach dadurch helfen, dass man einen Theil des Wassers herausschleudert, so dass eine grössere Luftblase in der Kugel entsteht, worauf man durch Erwärmen in der Hand dann sicher eine genügende Menge Wasser entleeren kann, oder man treibt dasselbe durch vorsichtiges Erwärmen der Kugel über einer schwachen Flamme aus.

Meiner Erfahrung nach genügt eben in den meisten Fällen von Wasseruntersuchungen, wie sie in der Praxis vorkommen, eine weit geringere Menge als ein Cubikcentimeter (s. Anmerk. 6, S. 1137), meistens, ja man kann sagen immer, schon ein Tropfen, da es sich grade in der Praxis des Chemikers gewöhnlich um stark verunreinigte Wässer handelt, welche man erst, um mit einem Cubikcentimeter brauchbare Platten zu erhalten, entsprechend verdünnen muss. Es scheint mir daher einfacher und in keiner Weise das Untersuchungsresultat beeinträchtigend zu sein, gleich von vornherein kleinere Quantitäten d. h. 1, höchstens 2 Tropfen zu verarbeiten.

Nebenbei bemerkt, fallen die Tropfen bei den Capillarröhrchen recht gleichmässig aus, so dass gegen diese Methode und die spätere Berechnung auf 1 ccm begründete Bedenken nicht erhoben werden können.

Wie schon bemerkt, besteht ein fernerer Vorzug dieser Methode vor der Entnahme in grösseren sterilisirten Gefässen darin, dass sich die sterilen Kölbchen leicht verschicken lassen und, was die Hauptsache ist, von Jedermann ohne Verunreinigung mit der Probe beschickt werden können, da hierzu keinerlei bacteriologische Vorbildung gehört, was man von den anderen Entnahmemethoden füglich nicht behaupten kann. Da ich aber mindestens zwei, meistens aber vier Kölbchen mit demselben Wasser fülle oder füllen lasse, von denen jedes getrennt zur Untersuchung kommt, so erhalte ich zweifellos auf diese Weise ein weit richtigeres Durchschnittsresultat, als wenn ich aus einem grösseren Gefässe mehrere Proben herausnehme.

Die Gründe hierfür dürften auf der Hand liegen, da ich bei der Zusendung der sterilen Kölbchen darauf aufmerksam mache, dass zwischen der Füllung der einzelnen Kölbchen, z. B. bei Untersuchung eines Pumpbrunnes, das Pumpen nicht unterbrochen werde, damit möglichst verschiedene Wasserschichten zur Untersuchung kommen.

Was nun den zweiten Punkt, die Versendung eines Wassers betrifft, so habe ich eben darauf hingewiesen, dass dasselbe vom Moment der Entnahme an auf 0^0 abgekühlt und bis zur Bearbeitung auf dieser Temperatur gehalten werden muss, wenn nicht eine Vermehrung der Keime eintreten soll, welche das Untersuchungsresultat völlig werthlos machen würde.

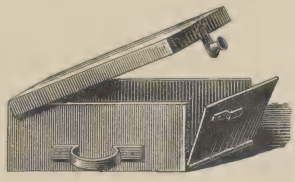
Als praktisch erprobte Verpackung empfehle ich folgende: Ein Blechgefäss mit genau schliessendem Deckel von etwa 30 cm Höhe und 20 cm Durchmesser hat im Innern auf seinem Boden 4 aufgelöthete Blechringe von 5—6 cm Höhe, in welche je eine genau wasserdicht schliessende Blechbüchse zur Aufnahme der Wasserkölbchen eingepasst ist.

In diese Blechbüchsen kommen die gefüllten Kölbchen in Watte verpackt, worauf erstere in die Blechringe am Boden des Gefässes eingesteckt und mit Eis umgeben werden. Das Eis wird möglichst fein zerschlagen und damit das ganze Gefäss fest vollgepackt.

Dieses Blechgefäss wird, mit Stroh umgeben, in ein zweites Gefäss eingepackt und sofort abgeschickt. Es empfiehlt sich, die Probenahme thunlichst kurz vor Abgang der Sendung vorzunehmen, im Sommer die Nachtposten zu benutzen und per Eilboten bestellen zu lassen.

Bei dieser Art der Verpackung ist nach 24 Stunden noch nicht alles Eis geschmolzen, demnach noch eine Temperatur von 0^0 vorhanden. Diese

Fig. 119.



Zeit wird aber bei unseren guten Posteinrichtungen zur Uebermittelung der Probe selbst an weit entfernte Orte genügen (s. Anmerk. 7, S. 1137).

Mit einem nach dieser Vorschrift entnommenen Wasser verfahren wir nun weiter so, dass wir uns zuerst auf das mittelst der Libelle eingestellte, mit einer genügend grossen Glasplatte versehene Nivellirdreieck eine der bei 150^0 C. sterilisirten Glasplatten auflegen und sofort mit einer Glasglocke bedecken. Wir haben die Glasplatte nur vorsichtig an den Rändern mit den Fingern berührt, um alle Verunreinigung der Mitte der Glasplatte zu vermeiden. Zum Aufbewahren der sterilen Glasplatten dient recht zweckmässig eine Cassette von Eisenblech, Fig. 119, in welcher man die Glasplatten dem Sterilisationsofen übergeben hat, so dass dieselbe ebenfalls im Innern steril ist. Bei der nöthigen Vorsicht beim Oeffnen der Blechcassette kann man sich immer einen kleinen Vorrath sterilisirter Platten halten.

Wir glühen uns alsdann einen Glasstab sorgfältig in seiner vorderen Hälfte aus, oder nehmen einen bei 150^0 C. sterilisirten und legen denselben so, dass das Ende, mit welchem wir später die Nährgelatine auf der Glasplatte ausbreiten, mit Nichts mehr in Berührung kommt, am besten

also ebenfalls unter die Glasglocke über der sterilen Platte, dann verflüssigen wir im Wasserbade bei höchstens 35° C. die in einem Proberöhrchen enthaltene Nährgelatine, öffnen mit der ausgeglühten, noch heissen Scheere das Wasserkölbchen, indem wir die Capillare nahe der Spitze, wo wir dieselbe zudem vorher noch einige Male durch die Flamme des Bunsenbrenners gezogen haben, durchschneiden. Dann treiben wir, wie oben beschrieben, zuerst einige Tropfen des Wassers aus und lassen etwa den 4. oder 5. in das Proberöhrchen mit der flüssigen Nährgelatine einfallen, worauf wir dasselbe sofort wieder schliessen. Auch das Glaskölbchen schmelzen wir sofort wieder zu, da uns möglicherweise noch ein Unglück, bei dem Ausgiessen der Gelatine z. B., begegnen kann und wir zur Anfertigung einer neuen Platte schreiten müssen, wesshalb wir das Untersuchungsmaterial noch vor Verunreinigung zu schützen haben.

Das Oeffnen des Röhrchens mit der Nährgelatine erfordert einige Vorsicht, namentlich bezüglich der Haltung des Wattepfropfes, welchen man in diesem Falle am besten an dem aus dem Röhrchen hervorragenden Theil mit dem kleinen Finger der rechten Hand umgreift, so dass dieser in dessen Krümmung und die Hohlhand zu liegen kommt. Dieser Griff hat entschiedene Vorzüge vor dem Fassen des Pfropfs mit Daumen und Zeigefinger und zwar weil hierbei eine Verunreinigung des sterilen Theils desselben durch Berühren nicht steriler Gegenstände erfahrungsgemäss seltner vorkommt, und weil bei dem Griff mit dem kleinen Finger mir die übrigen frei zur Verfügung bleiben, was seine entschiedenen Vorzüge hat.

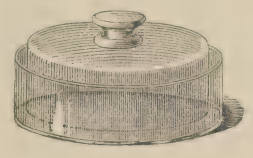
Die Vermischung des Wassertropfens, mit welchem wir die Nährgelatine „geimpft“ haben, geschieht auf die Weise, dass das Röhrchen zwischen Daumen und Zeigefinger beider Hände gefasst und durch rotirende Bewegung um seine Längsaxe, sowie durch Heben und Senken seiner Pole der Inhalt desselben hin und her bewegt wird, wodurch nach etwa 1—2 Minuten eine vollkommene Vertheilung des Wassers in der Gelatine stattgefunden hat, und zwar unter Vermeidung von Luftbläschen, die später in der Platte störend wirken.

Sollte es bei dem Mischen der Gelatine mit dem Wasser sich ereignet haben, dass dieselbe mit dem Baumwollpfropf in Berührung kam, so hat dies zwar bezüglich einer eventuellen Verunreinigung Nichts zu sagen, da dieser Theil des Pfropfs steril ist, im Allgemeinen aber hat man, im Interesse reinlicher Arbeit, diese Durchfeuchtung des Pfropfs zu verhüten, zumal hieraus eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle resultirt, da der Pfropf eine beträchtliche Menge Nährgelatine und mit ihr einen Theil des Untersuchungsmaterials aufsaugt. Hat man genügend gemischt, so entfernt man den Wattepfropf, den man jetzt bei Seite legt, und giesst auf die horizontale Glasplatte Anfangs nur einen Theil der flüssigen Nährgelatine

aus, welche mit dem sterilen Ende des Glasstabes so ausgebreitet wird, dass zuerst die Grenzen der Ausbreitung, welche man der Gelatine geben will, vorgezeichnet werden, in welchen Rahmen, der übrigens an den beiden Schmalseiten der Platte mindestens $1^1/_2$ cm vom Rande entfernt bleiben muss, alsdann der Rest der Nährgelatine, ohne dass dieselbe über diese Grenzen hinaustritt, eingegossen wird. Nachdem mit Hülfe des Glasstabes die ganze Menge der Gelatine gleichmässig vertheilt ist, stürzt man sofort die Glasglocke über die Platte und wartet das Erstarren der Nährgelatine ab, was man im Sommer durch untergesetztes Eis oder mittelst eines Aethersprays beschleunigen kann (s. Anmerk. 8, S 1137).

Ist die Platte fest, wovon man sich durch vorsichtiges Neigen derselben überzeugt, so kommt sie auf 2 Glasbänkchen in eine Glasglocke mit Deckel (feuchte Kammer) Fig. 120, deren Boden mit Fliesspapier ausgekleidet ist, welches mit Sublimatlösung 1 : 1000 feucht gehalten wird. Es ist zweckmässig, auch den oberen Theil der feuchten Kammer mit Fliesspapier zu bekleben (mittelst dickflüssigen Canadabalsams), da

Fig. 120.



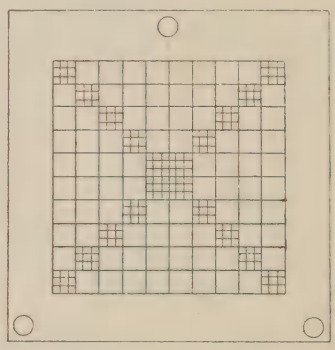
sonst durch abtropfendes Condensationswasser die Platte leicht verdorben wird. Man kann in eine solche Glocke mehrere Platten unterbringen, indem man auf die von Gelatine frei gebliebenen Schmalseiten der Platte entsprechend hohe und breite Glasbänkchen auflegt, auf welchen die folgende Platte ruht. In der Glocke entwickeln sich, geschützt vor Verunreinigung und Austrocknen, bei einer Temperatur von 20^0—22^0 C. die in dem Wasser enthaltenen Pilzkeime gewöhnlich schon vom 2. Tage an. Wir beobachten die Entwicklung, womöglich ohne die feuchte Kammer zu öffnen, und nehmen die Platte erst heraus, wenn wir mit unbewaffnetem Auge eine deutliche Entwicklung der einzelnen Pilzcolonien constatiren können. Wir ermitteln alsdann durch Zählung der Colonien und Berechnung die Anzahl der in einem Cubikcentimeter des fraglichen Wassers enthaltenen entwicklungsfähigen Pilzkeime. Es ist selbstverständlich, dass man bei gleichzeitiger Bearbeitung verschiedener Wasserproben durch Aufkleben kleiner bezeichneter Etiquetten direct auf die freie Schmalseite der Platte einer Verwechslung vorbeugt.

Hier und da wird es möglich sein, die spärlich entwickelten Colonien eines reinen Wassers ohne weiteres zu zählen, meistens aber bedürfen wir

hierzu eines kleinen Apparats, um eine annähernde Zahlenbestimmung ausführen zu können. Denselben veranschaulicht Fig. 121 in etwas verkleinertem Maassstabe.

In der Mitte einer Glasplatte befindet sich ein eingeätztes Liniensystem, dessen Maschen je einen Quadratcentimeter gross sind. Einzelne dieser Maschen sind in einer bestimmten Anordnung noch weiter in 9 gleiche Theile getheilt. Man befestigt mit Leim oder Canadabalsam 1 cm hohe Korkfüsse an den in der beigegebenen Fig. 121 durch kleine Kreise bezeichneten Stellen. Die mit den Pilzcolonien besäte Platte wird auf einer mattschwarzen Unterlage unter das Netz der Glasplatte geschoben und darauf, unter Umständen mit einer Lupe, in 3 verschiedenen Quadraten

Fig. 121.



die Zahl der Pilzcolonien festgestellt, die Durchschnittszahl ermittelt, diese mit der Gesammtoberfläche der Nährgelatine auf der Platte multiplicirt und schliesslich die Zahl der Colonien auf dem Cubikcentimeter Wasser berechnet. Beispiel: Die Zählung ergab

im ersten	qcm	12	Colonien
- zweiten	-	8	-
- dritten	-	10	-
	Summa	30	Colonien
	Durchschnitt	10	-
Grösse der Gelatineschicht in	qcm	54	-
Gesammtzahl der demnach in der Platte vorhandenen Colonien		540.	

Bei einer stärker mit Colonien besäten Platte, in welcher man den Inhalt eines Quadratcentimeters nicht mehr sicher zählen kann, benutzt man die $^1/_9$ Centimeterquadrate in derselben Weise, wie oben für die ganzen

Quadrate angegeben wurde. Beispiel: Die Summe der an 3 verschiedenen Stellen der Platte ermittelten Colonienzahl in 3 $^1/_9$ qcm soll 150 Colonien betragen. Der Durchschnitt für $^1/_9$ qcm stellt sich demnach auf 50 Colonien. Hiernach enthält der qcm 450 Colonien und die ganze Platte $450 \times 54 = 24\,300$ Colonien.

Gewöhnlich wird das gefundene Resultat noch auf 1 ccm des Wassers berechnet, indem man die Gesammtzahl der in einem Tropfen enthaltenen Pilzcolonien mit 20 multiplicirt, was also für das letzte Beispiel die Summe von 486 000 Pilzcolonien ergeben würde (s. Anmerk. 9, S. 1137).

Man ist übereingekommen, ein Wasser, welches mehr als 25 Colonien im Tropfen oder 500 Colonien im ccm enthält, „als zum menschlichen Genuss und Gebrauch untauglich zu beanstanden".

Diese Begutachtung wird bis jetzt ohne Rücksicht auf die Art der gefundenen Pilzkeime lediglich nach ihrer Zahl abgegeben und man muss bis auf weiteres sich hiermit begnügen. Manche legen ein grösseres Gewicht auf diejenigen die Nährgelatine rasch verflüssigende Arten, während Schimmel- oder Hefepilze kaum beachtet werden, und so sind von vielen Seiten Einwände gegen diese Art der Begutachtung eines Wassers über seine Brauchbarkeit erhoben worden, welche vor allen Dingen geltend machten, dass man durch das Plattenverfahren absolut nicht ermitteln könne, ob man es mit gesundheitsschädlichen oder ganz harmlosen Keimen zu thun habe, zumal einige der gefährlichsten Krankheitserreger überhaupt nicht mittelst des Gelatineplattenverfahrens aufzufinden seien. Diesen Einwänden ist ja einerseits eine gewisse Berechtigung nicht abzusprechen, andererseits liegt aber auch absolut kein Grund vor Angesichts der Möglichkeit, ein oder das andere Mal einen pathogenen Spaltpilz zu übersehen, alle übrigen in einem Wasser befindlichen Pilzkeime, über deren Unschuld wir eben keinerlei Zeugnisse besitzen, einfach zu vernachlässigen. Wir bestimmen zweifellos mit der bacteriologischen Untersuchung eines Wassers dessen Reinheit, und darum allein schon hat dieselbe ihre Berechtigung. Wenn der Mensch von jeher lieber an dem frischsprudelnden Waldquell seinen Durst löscht als aus einem stehenden Tümpel, so leiten ihn allerdings hierbei auch keine bacteriologischen Untersuchungen, sondern er folgt seinem Instinct, indem er ein appetitliches Getränk dem unreinen vorzieht. Aber nicht immer geht er sicher, da ein unreines Wasser nicht gerade schlecht zu schmecken oder schlecht auszusehen braucht; heute aber sind wir im Stande, durch verhältnissmässig einfache Untersuchungen die Beschaffenheit eines zu ständigem Genuss und Gebrauch ausersehenen Wassers nach bacteriologischer und chemischer Seite hin zu prüfen, und es wäre doch als unverzeihliche Indolenz zu betrachten, ja wir würden uns mit dem Thiere, welches seinen Trinkwasserbedarf aus

jeder Pfütze entnimmt, auf eine Stufe stellen, wollten wir auf diesen Vortheil verzichten. Schon das Bewusstsein, mit Hülfe unserer Untersuchungsmethoden sich von der Reinheit eines Wassers überzeugen zu können, ist von hoher hygienischer Bedeutung. Also lassen wir uns nicht irre machen, zumal unsere Kenntnisse der Wirkungsweise auch anscheinend harmloser Bacterien auf unseren Organismus noch nicht so weit her sind, als dass wir mit souveräner Verachtung auf Untersuchungen herabzusehen berechtigt wären, deren Nutzen zwar momentan noch nicht greifbar auf der Hand liegt, die aber keineswegs abgeschlossen sind und aus deren consequenter Verfolgung zweifellos werthvolle Thatsachen für unsere Gesundheitspflege hervorgehen werden.

Neben der bacteriologischen Untersuchung des Wassers bleibt selbstverständlich die chemische Analyse vollkommen zu Recht bestehen, zumal wir unter Umständen mit der gleichzeitigen Anwendung beider Untersuchungsmethoden eine gewisse Controle über das Resultat jeder einzelnen auszuüben im Stande sind.

Anmerkungen.

1. Wie überall, so kann auch hier erst recht die beste Anleitung den demonstrativen Unterricht nicht vollkommen ersetzen; wem es daher seine Verhältnisse erlauben, der mache einen 14tägigen praktischen Cursus der bacteriologischen Wasseruntersuchung durch, er wird sich hierdurch manchen Zeitverlust ersparen, da es gerade im bacteriologischen Arbeiten auf „Kniffe“ ankommt, die man nicht beschreiben, sondern nur zeigen kann.

2. Die Methode der sogenannten maximalen Verdünnung bestand darin, dass man unter Controle des Mikroskops eine bacterienhaltige Mischung so lange verdünnte, bis in einem Tropfen derselben nur noch ein Pilzkeim vorhanden war, worauf man einen solchen Tropfen in ein mit Nährlösung beschicktes Culturgefäss impfte. Man erzielte auf diese Weise allerdings Reinculturen, es war aber natürlich nur unter Ueberwindung der grössten Schwierigkeiten möglich, einen bestimmten Keim, den, auf welchen es bei der Untersuchung ankam, zu isoliren.

3. Alle Zeitangaben verstehen sich für den Apparat für strömenden Dampf von dem Momente an, wo der Wasserdampf in einer geschlossenen Säule der Tube des Deckels (bei abgenommenem Thermometer) zu entströmen beginnt, für den Apparat für trockene Hitze von da an, wo das eingesteckte Thermometer thatsächlich 150° C. zeigt.

4. Es kommt hier und da vor, dass man trotz der genauesten Befolgung aller Vorschriften eine Gelatinelösung erhält, welche absolut nicht klar durchläuft. Hier kann man sich so helfen, wenn man die ganze Masse bis unter 60° abkühlt, wobei sie noch flüssig bleibt, und ihr das mit Wasser etwas zerschlagene Weisse

eines Eies zusetzt, gut vermischt und wiederum im Dampfapparat 20 Minuten lang erhitzt. Mittelst dieser Schönungsmethode wird man dann immer ein glanzhelles Filtrat erzielen.

5. Man verwendet zur Entnahme an Ort und Stelle auch kleine, mit Wattepfropf verschlossene und bei 150° C. sterilisirte Erlenmeier'sche Kölbchen. Diese sind natürlich zum Versand unbrauchbar; man hat für diese Fälle mit Glasstopfen verschlossene, selbstverständlich ebenfalls sterilisirte Glasflaschen in Gebrauch gezogen. Besondere Vortheile bieten diese Entnahmemethoden nicht, erhöhen dagegen die Schwierigkeit des Versands. Aus solchen Gefässen entnimmt man das Wasser mittelst steriler Pipetten.

6. In einigen Laboratorien geht man bei den Wasseruntersuchungen gleich von einem Cubikcentimeter aus, den man mit einer sterilisirten Pipette abmisst und in die flüssige Nährgelatine bringt. Häufig begegnet es aber hierbei, dass man wegen der unendlichen Zahl von Pilzkeimen völlig unbrauchbare Platten erhält. Man schlug desshalb vor, zuerst unter dem Mikroskop den Gehalt eines Tropfens des Wassers an Keimen zu ermitteln und bei reichlichen Befunden solchen einen Cubikcentimeter ursprünglicher Probe um das 10—1000 fache mit sterilem Wasser zu verdünnen und erst von dieser Verdünnung 1 ccm zur Platte zu verarbeiten. Abgesehen davon, dass die Keime, die man unter dem Mikroskop sieht, nicht alle entwickelungsfähig zu sein brauchen, man sich demnach leicht in der Beurtheilung des Bacteriengehalts täuschen kann und unter Umständen die Verdünnung ganz unnöthigerweise vornimmt, bietet dieses Untersuchungsverfahren in der Praxis keinen Vorzug vor der Verarbeitung einer geringeren Menge der Probe (1—2 Tropfen) und Berechnung des Resultats auf 1 ccm, da diese im Gegentheil den Vorzug der grösseren Einfachheit besitzt, ohne an Genauigkeit des Resultats zurückzustehen.

7. In der Praxis laufen leider noch immer auswärtige Proben ein, welche den Postulaten der Entnahme und Verpackung geradezu Hohn sprechen. Weinflaschen, natürlich nicht sterilisirt, dienen am häufigsten zum Versand. Die Korkstopfen, die zu ihrem Verschluss verwendet sind, beherbergten schon vorher Millionen von Keimen. Will oder kann man eine solche Probe nicht einfach als zur bacteriologischen Untersuchung untauglich zurückweisen, so bemerke man immer im Gutachten, dass an eine Beurtheilung des unter den und den Umständen eingelieferten Wassers nicht zu denken sei und beschränke sich auf die Mittheilung der gefundenen Colonienzahl. Aus solchen Flaschen entnimmt man das Wasser, nachdem sie gehörig umgeschüttelt sind, da die Pilzkeime bei langem Stehen zu Boden sinken, mittelst einer sterilen Pipette.

8. Neuerdings benutze ich zum Abkühlen der Gelatineplatten einen kleinen von mir angegebenen Plattenkühlapparat, welcher viele Vorzüge besitzt. Derselbe kann von Dr. Rohrbeck, Berlin W., Karlstr. 24 bezogen werden.

9. Esmarch hat in der Zeitschrift für Hygiene Bd. I eine neue Methode angegeben, wie man unter Umständen, die eine sofortige Bearbeitung einer Wasserprobe mittelst des Plattenverfahrens unmöglich machen (Reise, Feldzug), eine Wasseruntersuchung vornehmen könne. Wenn auch dieser neuen Methode keine grosse praktische Bedeutung beigelegt werden kann, so sei sie doch der Vollständigkeit halber hier erwähnt. Nachdem die Wasserprobe mit der flüssigen

Nährgelatine vermischt ist, wird ein Kautschukkäppchen über den Wattepfropf gezogen, das ganze Röhrchen horizontal in kaltes Wasser eingesenkt und durch drehende Bewegung die nach und nach erstarrende Gelatine in gleichmässiger Schicht an der inneren Wand des Röhrchens ausgebreitet, was bei einiger Uebung leicht gelingt. In dieser Gelatineschicht entwickeln sich die Keime ganz ebenso wie in der Platte und wird ihre Zahl später mit einem eigenen Apparat bestimmt. Es scheint bei dieser Methode der Fehlerquelle zu wenig Rechnung getragen zu sein, welche darin besteht, dass eine nicht unbeträchtliche Menge der Nährgelatine und mit ihr der entsprechende Theil der Probe in den Wattepfropf einkriecht und sich demnach der Beurtheilung entzieht.

10. Vergleiche hierzu eine Angabe von Petri und Maassen über die Bereitung der Nährbouillon für bacteriologische Zwecke. Arbeiten aus d. Kaiserl. Gesundheits-Amt, Bd. VIII Heft 2.

Einige Worte zur technischen Prüfung des Speisewassers und der Abwässer.

Von

Dr. Böckmann.

Es soll hier auch nicht im Entferntesten daran gedacht werden, das so umfangreiche Capitel der industriellen Abwässer irgendwie eingehender zu behandeln. Theils haben wir für derartige Untersuchungen die drei bekannten Bücher von Fischer, König und Jurisch (von dem Fischer'schen Werk soll demnächst der zweite analytische Theil erscheinen), theils sind die für die Abwässer der chemischen Gross- und Kleinindustrie in Betracht kommenden analytischen Prüfungen auch so ausserordentlich mannigfaltig, dass sie eine kurz gedrängte Darstellung kaum vertragen. Zudem verbietet die selbstverständliche Reserve, welche sich der Herausgeber mit Hinblick auf seine technische Stellung aufzuerlegen hat, demselben jedes nähere Eingehen auf derartige Themata.

Ein ausserordentlich wichtiges und doch noch lange nicht hinreichend gewürdigtes Moment ist die Entnahme richtiger Durchschnittsproben. Es sollte sich wirklich kein „technischer Chemiker", kein „chemischer Sachverständiger" oder „Aufsichtsbeamter" so nennen dürfen, wenn er nicht vollkommen genau über die Erfordernisse zum Sammeln einer wirklich zuverlässigen Durchschnittsprobe unterrichtet ist. Trotzdem aber kommt es häufig vor, dass Analysen von Wasser und Abwasser, höchst genau ausgeführt und auf viele Decimalstellen ausgerechnet, sich auf eine einmalige, zudem noch ganz willkürliche Probenahme des betreffenden Wassers stützen. Es kann der Industrie nicht verdacht werden — Verf. spricht hier nicht aus eigener Praxis, hat aber ihm bekannte andere Fälle im Auge — wenn sie verlangt, gerecht, d. h. auf Grund wirklich zuverlässiger Durchschnittsproben oder doch öfters wiederholter Einzelproben beurtheilt zu werden. Eine einmalige Probenahme, womöglich noch in einem kleinen, in der Rocktasche unterzubringenden Fläschchen hat wenig Werth. Es ist nicht nur eine Sache der Gerechtigkeit, sondern auch eine Sache der Klugheit, wenn die Industrie die Forderung wirklich zuverlässiger Probenahme an die Aufsichtsbehörden stellt.

Welche Anforderungen sind nun an eine wirkliche Durchschnittsprobe zu stellen? Zunächst muss die Probe aus einer grösseren Zahl (mindestens 50) kleinerer Einzelproben bestehen, die etwa alle 5 Minuten und jedes Mal in genau derselben Menge (z. B. je 50 ccm) genommen werden. Man hätte in diesem Fall also mindestens $50 \times 50 = 2500$ ccm Probe innerhalb $50 \times 5 = 250$ Minuten, d. h. reichlich vier Stunden zu sammeln. Handelt es sich darum, den Einfluss, welchen ein Abwasser einer Fabrik auf die chemische Beschaffenheit eines Wasserlaufes ausübt, festzustellen, so hat man mindestens 4 solcher Durchschnittsproben gleichzeitig mindestens 4, besser 12 Stunden zu sammeln, und zwar die eine Probe an dem Abwassercanal (Abwasserprobe), die zweite Probe genügend weit (also etwa $^1/_2$ oder $^1/_4$ Stunde) oberhalb des Einflusses des Abwassers in den Wasserlauf, eine dritte Probe nach dem Einflusse des Abwassers in den Fluss oder Bach, doch ziemlich nahe dem Einflusse, so dass die Probe den ungetrübten Einfluss der Wirkung des Abwassers auf die chemische Beschaffenheit erkennen lässt, und endlich eine vierte Probe viel weiter unterhalb der Einflussstelle des Abwassers, um zu constatiren, bis wie weit die Wirkung des letzteren sich bemerkbar macht. Es wird selbstverständlich im Interesse der Fabrik liegen, durch Versuche nachzuweisen, dass sich diese chemisch nachweisbare Wirkung nicht sehr weit wasserabwärts noch geltend macht. Ist die Fabrik in der Nähe einer an demselben Wasserlaufe liegenden Stadt, so versäume der Fabrikschemiker ja nicht, den Einfluss dieser Stadt auf die chemische Beschaffenheit des Wassers zahlenmässig durch sorgfältige geeignete Durchschnittswasserproben aus dem Wasserlaufe oberhalb und unterhalb der Stadt und durch Analysen derselben zahlenmässig festzustellen. Die hierbei erhaltenen Zahlen sprechen häufig genug entschieden zu Gunsten der verleumdeten Fabrik und zu Ungunsten der Stadt, die „kein Wässerchen trüben will“. Es ist in der Fachlitteratur wiederholt darauf hingewiesen, dass die Wirkung der Abfallstoffe der Städte und Dörfer viel zu sehr unter-, der schädliche Einfluss der industriellen Abwässer oft bedeutend überschätzt wird. Wir reden hier nicht pro domo, sondern lediglich für die Sache der Gerechtigkeit und sind die Letzten, welche Zustände, wie sie beispielsweise in englischen Flussläufen Dank unerhörter industrieller Verunreinigung vorkommen, begehrenswerth finden.

Analysen von Abwässern, Speisewässern, Kesselsteinen finden sich in reichlicher Auswahl im 3. Bd. dieses Werkes mitgetheilt. Hier möge noch der Hinweis auf die in fast jeder grösseren chemischen Fabrik bestehende Wasserreinigung nach einem der bekannteren Verfahren (von de Haën, Dehne, Dervaux etc.) mit der damit Hand in Hand gehenden, übrigens sehr einfachen analytischen Controle gemacht sein. Letztere besteht im Princip — ganz abgesehen von dem zur Anwendung gelangenden Reini-

gungssystem — darin, dass man auf Grund einer summarischen technischen Wasseranalyse, die hauptsächlich Bestandtheile, wie Calciumsulfat im Auge haben muss, die zu machenden Zusätze des oder der Reinigungsmittel (Soda, Kalk, Chlorbarium etc.) pro Cubikmeter, resp. pro Reinigungsreservoir von bekanntem Fassungsraum berechnet, und dass man sich (namentlich durch fortlaufende qualitative oder summarische quantitative Prüfungen) von der genügenden und doch nicht zu reichlichen Anwendung der Fällungsmittel aus der Beschaffenheit der abgeklärten gereinigten Wässer überzeugt.

Will die Technik ehrlich sein, so muss sie gestehen, dass kein ideales Reinigungsverfahren des Speisewassers bis jetzt existirt und dass der praktische Erfolg derselben oft merklich hinter den Erwartungen zurückbleibt. Es ist desshalb nicht zu verwundern, dass namentlich die chemische Kleinindustrie immer noch es vorzieht, ihr Speisewasser entweder gar nicht oder im Kessel selbst durch geeignete chemische Zusätze mehr oder weniger gut zu reinigen[1]).

Jede chemische Fabrik, in welcher die analytische Controle nicht nur auf dem Papiere steht, übt selbstverständlich eine fortlaufende chemische Prüfung ihrer ungereinigten und gereinigten Speisewässer[2]), des in den Kesseln sich absetzenden Kesselschlammes oder Kesselsteines und ihrer Abwässer, sowie des Einflusses derselben auf die chemische Zusammensetzung der Wasserläufe aus.

---

[1]) Im Gegensatze zu so manchen zweifelhaften Kesselstein-Mitteln scheint sich der von van Look in Köln fabricirte, von Prof. Freitag in Bonn günstig begutachtete und in der chemischen Grossindustrie (z. B. auf den Anglo-Continentalen Guano-Werken in Emmerich) vielfach verwendete Antilebetolith gut zu bewähren.

[2]) Durch gehörige Reinigung des Speisewassers kann sich eine Fabrik oft weit mehr als 10 Proc. des gesammten Brennmaterialverbrauches ersparen.

Nachtrag zu Lunge's Nitrometer (S. 68) und Gasvolumeter (S. 92).

Neuerdings zieht Lunge[1]) es vor, die nitrometrische Operation in einem besonderen Apparate (Fig. 122) vorzunehmen, und dann das Gas nur zur Messung in das Gasvolumeter überzuführen.

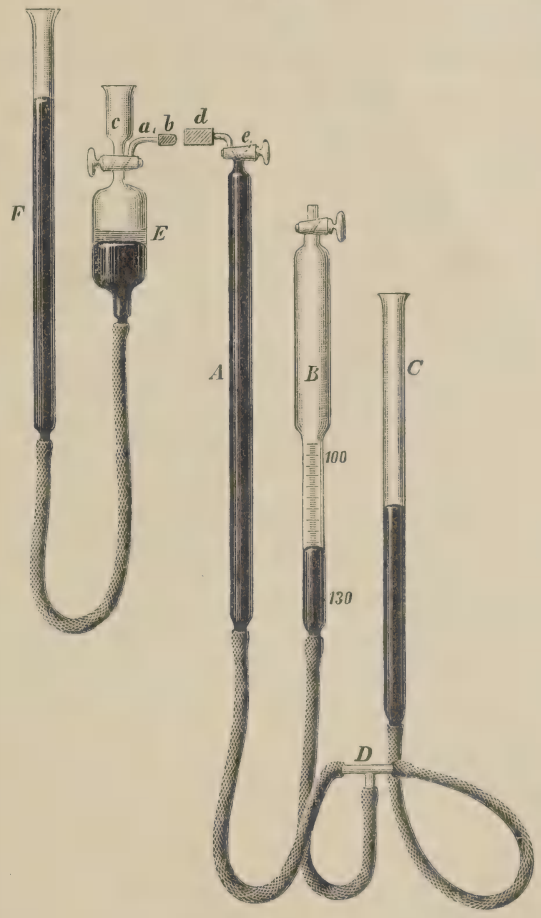
Man kann für ersteres natürlich jedes Nitrometer verwenden; da man aber dazu kein graduirtes Rohr braucht, und ein schon vorhandenes Nitrometer günstiger als Gasmessrohr im Gasvolumeter selbst verwerthen kann, so verwendet man nach Lunge besser ein besonderes, ungetheiltes, weiteres Gefäss, in welchem das Schütteln besser von Statten geht, als mit einem langen, engen Rohre. Fig. 122 zeigt den Apparat in dieser Zusammenstellung. *A*, *B* und *C* haben dieselbe Bedeutung wie in Fig. 34 S. 92. *E* ist das für Nitrose etwa 100 ccm, für Salpeter, Dynamit, Nitrocellulose u. s. w. etwa 200 ccm fassende Reactionsgefäss, dessen Hahn und Becher genau wie beim Nitrometer gestaltet sind; *F* ist das dazu gehörige Niveaurohr. Das Gefäss ruht am besten in einem Ringe; *F* gleitet in einer Federklammer. Natürlich kann man statt *E* auch die Hempel'sche oder eine sonstige Vorrichtung benutzen.

Vor Beginn der Operation hebt man *F* so weit, dass das Quecksilber an das Ende des Ansatzröhrchens *a* tritt und verschliesst dies durch eine angeschliffene oder Kautschukkappe *b*, um beim späteren Schütteln das Quecksilber darin zurückzuhalten. Dann führt man wie sonst die Nitrose oder andere Substanz durch den Becher *c* ein, beendigt die Reaction durch Schütteln und lässt bis zur Ausgleichung der Temperatur stehen. Hierauf bringt man *E* und *A* in gleiche Höhe, wie es die Figur zeigt; in *A* hat man inzwischen ebenfalls das Quecksilber so hoch gedrängt, dass es bis zum Ende des Ansatzröhrchens *d* gekommen ist. Ueber dieses stülpt man ein Stückchen dicken, weichen Kautschukschlauch und führt, nach Abnahme des Käppchens *b*, das Röhrchen *a* soweit ein, dass es mit *d* zusammenstösst. Nun hebt man *F* und senkt man *C* (wie in der Figur), und öffnet

[1]) Z. angew. Ch. **1890**, 142; **1892**, 261. Auf S. 68 dieses Bandes der „Untersuchungs-Methoden" wurde irrthümlich auf S. 251, statt auf den Nachtrag betreffs dieses besonderen nitrometrischen Reactionsgefässes verwiesen.

erst den einen, dann den zweiten Hahn, den letzteren aber vorsichtig. Zuerst tritt natürlich das Gas aus *E* nach *A* über, dann folgt die Säure. In dem Augenblick, wo die Säure das Verbindungsröhrchen *e* erfüllt hat, schliesst man den Hahn und stellt nun, wie oben beschrieben, die Niveaus

Fig 122.



in *A* und *B* gleich hoch und *B* zugleich auf den Theilstrich 100. Dieses Verfahren gewährt nicht nur den Vortheil, dass man im Gasvolumeter nur auf Quecksilberdruck zu achten hat, sondern beschränkt auch die unvermeidliche Verunreinigung auf das Reactionsgefäss *E*, welches leicht für sich zu reinigen ist. — Es ist darauf zu achten, dass die Lichtweiten der Ansatzröhrchen *a* und *d* an den Enden nicht erweitert, sondern eher ein wenig

verengert seien, damit nicht beim Verbinden der Röhren Luftbläschen zurückbleiben, die übrigens kaum je merkliche Fehler verursachen werden. Der Hahn von *A* kann hier, wie in der Figur, ein solcher mit einfacher Bohrung sein, ohne Becher, und dasselbe gilt ja vom Gebrauche mit Anhängefläschchen, oder als Gasbürette in Verbindung mit beliebigen Absorptionsapparaten. Ferner kann *A* 50 ccm als gerades Rohr oder 100 ccm ebenso, oder 100 bis 140 ccm als Kugelrohr[1]) enthalten u. s. w., je nach dem speciellen Gebrauche des Apparates.

Man ist also der Unannehmlichkeit von Schaum, Schlamm, Compensation für Säureschicht u. dgl. bei der Anwendung solchen besonderen Reactionsgefässes überhoben, das Gasmessrohr bleibt immer rein, und man kann mit einem und demselben Gasvolumeter in derselben Zeit die doppelte, dreifache oder noch mehrfache Zahl von Bestimmungen wie mit dem gewöhnlichen Nitrometer ausführen, wenn man nur entsprechend viele „Reactionsgefässe“ besitzt, deren Inhalt nach dem Schütteln dem Erkalten zur späteren Messung im Gasvolumeter überlassen wird, während man sofort eine neue Zersetzung in einem neuen Reactionsgefässe vornimmt. Lunge empfiehlt besonders auch der Aufmerksamkeit der Sprengstoffchemiker diese Form des Gasvolumeters mit besonderem Reactionsgefäss, dessen Trichter für diesen Zweck natürlich mit dem von Lunge[2]) beschriebenen Schwefelsäureabschluss (Schwanenhalsrohr, mit Schwefelsäure gefüllt) versehen wird.

Schliesslich sei noch auf das dem Lunge'schen Gasvolumeter neuerdings beigegebene Einstellungslineal[3]) hingewiesen.

---

[1]) Auf S. 68 haben wir in Fig. 19 ein solches Universal-Nitrometer mit Kugel abgebildet und beschrieben. Neuerdings theilt Lunge (Z. angew. Ch. **1892**, 262) den oberhalb der Kugel befindlichen Theil des Nitrometers statt von 0—50 von 0—30 ccm und diese wieder in $^1/_{10}$ und den unteren Theil (wie bisher) von 100—130 in $^1/_{10}$ ccm.

[2]) Chem. Ind. **1886**, 273.

[3]) Z. angew. Ch. **1892**, 89.

UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA
3 0112 112473712